

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 996 632**

51 Int. Cl.:

C01D 15/08 (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2023** **E 23161643 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2024** **EP 4249435**

54 Título: **Partículas de óxido de metal de transición recubiertas con un polvo amorfo que contiene litio y su uso en dispositivos de almacenamiento de energía**

30 Prioridad:

23.03.2022 EP 22163798

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.02.2025

73 Titular/es:

EVONIK OPERATIONS GMBH (100.00%)
Rellinghauser Straße 1-11
45128 Essen, DE

72 Inventor/es:

TAKATA, RYO;
SCHMIDT, FRANZ;
MÜLLER, SVEN;
PANZ, CHRISTIAN;
ESKEN, DANIEL y
HERZOG, MARCEL

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 996 632 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

Partículas de óxido de metal de transición recubiertas con un polvo amorfo que contiene litio y su uso en dispositivos de almacenamiento de energía

La presente invención se refiere a un método para preparar un óxido de metal de transición recubierto con un revestimiento que contiene litio al menos parcialmente amorfo y a un método para producir un polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo, así como al óxido de metal de transición recubierto y al polvo que contiene litio obtenibles mediante estos métodos. La presente invención se refiere, además, a un electrodo, electrolito o dispositivo de almacenamiento de energía, tal como una batería de iones de litio, que comprende el óxido de metal de transición recubierto.

Las baterías de iones de litio secundarias son uno de los tipos de baterías más importantes que se utilizan actualmente. Las baterías secundarias de iones de litio están compuestas típicamente por un ánodo hecho de un material de carbono o una aleación de litio y metal, un cátodo hecho de un óxido de litio y metal (óxido de metal de transición mixto), un electrolito en el que una sal de litio se disuelve en un disolvente orgánico y un separador que permite el paso de iones de litio entre el electrodo positivo y el negativo durante los procesos de carga y descarga.

Un problema importante de los materiales activos de cátodo (CAMs, por sus siglas en inglés) es el envejecimiento y, por lo tanto, la pérdida de rendimiento durante el ciclo. Este fenómeno es especialmente relevante para los CAMs con un alto contenido de níquel. Durante el ciclo, el CAM sufre varios mecanismos de degradación electroquímica, lo que da como resultado una disminución de la capacidad, el rendimiento y la vida del ciclo.

El recubrimiento de superficies ha demostrado ser un método extremadamente importante para abordar este problema de envejecimiento de los CAMs al suprimir el contacto directo entre las superficies de los materiales activos y el electrolito.

En el esfuerzo por desarrollar baterías secundarias con una seguridad intrínseca y una densidad de energía mejoradas, el uso de electrolitos sólidos en lugar de electrolitos líquidos ha avanzado considerablemente en los últimos tiempos. Entre dichos sistemas, se cree que las baterías secundarias de litio con electrodos hechos de litio metal o aleaciones de litio metal proporcionan una alta densidad de energía y son particularmente adecuadas. Baterías secundarias de iones de litio de estado sólido de este tipo deben tener una alta conductividad iónica en una interfaz entre un material activo de electrodo y un electrolito. Esta alta conductividad iónica se puede mejorar recubriendo la superficie de un material de electrodo activo con determinados compuestos que comprenden litio, tales como LiNbOs, LiTaOs, Li₂ZrO₃, como se describe en los documentos JP 4982866 B2 o JP 2018106974 A. Materiales activos de cátodo recubierto de este tipo se forman típicamente mediante el revestimiento húmedo de una solución de alcóxido que contiene litio, titanio, aluminio, niobio, tantalio y/o zirconio sobre superficies de partículas de material activo de cátodo y calcinando la mezcla así obtenida a una temperatura de 200 - 600 °C.

El documento WO 2020/256358 describe un material activo positivo para una batería secundaria de litio que comprende un óxido de metal compuesto de litio y una capa de recubrimiento situada en el núcleo y que incluye una fase amorfa que incluye una mezcla de óxido de litio y óxido de tungsteno.

El documento US 2022/013774 describe un material activo de cátodo para una batería secundaria de litio que comprende un núcleo que contiene óxido de metal compuesto de litio y una capa de revestimiento dispuesta sobre el núcleo, que contiene una mezcla de óxido de litio, óxido de tungsteno, óxido de boro y óxido de fósforo, y que tiene una fase amorfa. En el ejemplo 1, los polvos se mezclan en seco. El óxido de litio se produjo por oxidación de subproductos de litio que quedan en la superficie del óxido de metal compuesto de litio.

El documento US 2020/194788 describe una sustancia activa de electrodo positivo para una batería secundaria de litio de estado sólido, en donde una superficie de partículas de núcleo compuestas de un óxido compuesto que contiene litio y manganeso de tipo espinela que contiene al menos Li, Mn, O y dos o más elementos distintos de Li, Mn y O, está recubierta con un compuesto amorfo que contiene Li y A, en donde A representa uno o una combinación de dos o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Ti, Zr, Ta, Nb, Zn, W y Al, y O. Las materias primas para el núcleo se pueden mezclar, p. ej., mediante mezclado en seco, sin embargo, el proceso de recubrimiento de la superficie se basa en una solución.

El documento JP 4 982866 describe óxido de metal de transición de litio como un material activo de electrodo positivo para una batería de litio totalmente sólida. La superficie del material activo de electrodo positivo está recubierta con un óxido conductor de iones de litio que sustancialmente no tiene conductividad electrónica. La capa de revestimiento se trata térmicamente a baja temperatura y habitualmente se encuentra en estado amorfo. Óxidos conductores de iones de litio adecuados para su uso en la capa de revestimiento incluyen niobio o tantalio o ambos, y litio.

En el documento WO 2018/149834 A1 se describe un método para preparar partículas de óxido de metal de transición mixto encapsuladas mediante mezclado en seco de óxidos de metal de transición con una mezcla de óxido de aluminio y dióxido de titanio producidos por vía pirógena. Las partículas de óxido de metal de transición mixto

encapsuladas afectan positivamente a la estabilidad cíclica a largo plazo de los electrodos. Sin embargo, a veces se ha observado un deterioro de la difusión de iones de litio en baterías de estado sólido debido a una conductividad iónica reducida de los materiales de recubrimiento, tales como óxido de aluminio u óxido de titanio.

5 En el documento EP 20206870.6 se describe un método para recubrir partículas de óxido de metal de transición mediante la mezclado en seco de partículas de este tipo con aluminato de litio o titanato de litio cristalino calcinado preconformado y en el documento EP 20197533.1 se describe un método para producir aluminato de litio alfa calcinado.

10 Hasta ahora, se ha asumido comúnmente que el material para recubrir óxidos de metales de transición utilizados, p. ej., como material de cátodo, se aplica con métodos de recubrimiento en húmedo o de deposición de capas atómicas (ALD, por sus siglas en inglés) muy laboriosos con calcinación posterior y, con ello, se convierte en un sólido cristalino con el fin de obtener un material eficaz. Sigue existiendo la necesidad de proporcionar óxidos de metales de transición como material de cátodo de una manera eficiente con el fin de mejorar el rendimiento electroquímico de los dispositivos de almacenamiento de energía, tales como el rendimiento cíclico o la capacidad de descarga.

Este objeto se ha resuelto mediante los métodos, el óxido de metal de transición recubierto y el dispositivo de almacenamiento de energía de la presente invención, como se define en las reivindicaciones adjuntas.

20 Se ha descubierto, sorprendentemente, que los óxidos de metales de transición recubiertos con un revestimiento al menos parcialmente amorfo que comprende litio y un óxido de un metal distinto del litio, seleccionado del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos, se pueden producir mezclando simplemente en seco y que los óxidos de metales de transición recubiertos, así obtenidos, pueden mejorar el rendimiento cíclico y la capacidad de descarga de los dispositivos de almacenamiento de energía, tales como baterías de iones de litio.

25 Por consiguiente, la presente invención se refiere a un método para preparar un óxido de metal de transición recubierto con un revestimiento que contiene litio al menos parcialmente amorfo, que comprende la etapa de mezclar en seco un óxido de metal de transición con un polvo al menos parcialmente amorfo que comprende litio y un óxido de un metal distinto del litio seleccionado del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos.

De acuerdo con la presente invención, la expresión "mezclado en seco" se refiere a una etapa de mezcla en la que no se añade ni se utiliza líquido alguno durante el procedimiento, es decir, se mezclan entre sí polvos sustancialmente secos. Sin embargo, es posible que en los materiales de alimentación estén presentes trazas de humedad o algunos líquidos distintos del agua y/o estos materiales pueden incluir agua de cristalización. Preferiblemente, la mezcla del óxido de metal de transición y el polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo contiene menos del 5 % en peso, preferiblemente menos del 3 % en peso, más preferiblemente menos del 1 % en peso de agua y/o cualquier otra sustancia líquida a temperatura ambiente (23 °C) y presión atmosférica (1013 mbar).

40 La mezclado en seco de acuerdo con la presente invención puede llevarse a cabo mediante una unidad mezcladora eléctrica que tenga una potencia eléctrica específica de 0,05 kW a 1,5 kW por kg de óxido de metal de transición. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "unidad mezcladora eléctrica" se refiere a cualquier dispositivo mezclador que funcione mediante el suministro de energía eléctrica.

45 La potencia eléctrica es la velocidad, por unidad de tiempo, a la que se transfiere energía eléctrica mediante un circuito eléctrico. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "potencia eléctrica específica" se refiere a la potencia eléctrica suministrada por la unidad de mezcla eléctrica durante la etapa de mezclado por kg del óxido de metal de transición. La potencia eléctrica específica puede estar en el intervalo de 0,05 a 1,5 kW por kg de óxido de metal de transición.

50 La potencia eléctrica nominal de la unidad mezcladora de acuerdo con la presente invención puede oscilar entre 0,1 kW y 1000 kW. Por lo tanto, es posible utilizar unidades mezcladoras a escala de laboratorio con una potencia nominal de 0,1 kW a 5 kW o unidades mezcladoras a escala de producción con una potencia eléctrica nominal de 10 kW a 1000 kW. La potencia eléctrica nominal es la potencia eléctrica absoluta máxima indicada en la placa de características de la unidad mezcladora.

55 El volumen de la unidad mezcladora de acuerdo con la presente invención no está particularmente limitado y puede oscilar, por ejemplo, entre 0,1 L y 2,5 m³. Por lo tanto, es posible utilizar unidades mezcladoras a escala de laboratorio con un volumen de 0,1 L a 10 L o unidades mezcladoras a escala de producción con un volumen de 0,1 m³ a 2,5 m³. La expresión "volumen de la unidad mezcladora" de acuerdo con la presente invención se refiere al volumen máximo de la cámara de la unidad mezcladora eléctrica en donde se pueden colocar las sustancias a mezclar.

60 Los mezcladores forzados pueden utilizarse en forma de mezcladores intensivos con herramientas de mezclado de alta velocidad. La velocidad de la herramienta de mezclado puede variar de 5 m/s a 30 m/s, preferiblemente de 10 m/s a 25 m/s. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "herramienta de mezclado" se refiere a cualquier

objeto en la unidad mezcladora, que se puede mover, p. ej., rotar, agitar, etc. Y, por lo tanto, mezclar el contenido de la unidad mezcladora. Unidades mezcladoras adecuadas de acuerdo con la presente invención pueden ser agitadores de diversas formas. Unidades mezcladoras adecuadas que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención pueden ser unidades mezcladoras comercialmente disponibles, tales como, pero sin limitarse a mezcladores Henschel o mezcladores Eirich.

El tiempo de mezcla puede variar típicamente de 0,1 a 120 minutos, preferiblemente de 0,2 a 60 minutos, más preferiblemente de 0,5 a 10 minutos.

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "metal de transición" comprende los siguientes elementos: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt y Au. El óxido de metal de transición de acuerdo con la presente invención puede seleccionarse de óxidos de cualquiera de estos metales de transición. Preferiblemente, el metal de transición puede seleccionarse del grupo que consiste en níquel, cobalto, manganeso y mezclas de los mismos. Preferiblemente, el óxido de metal de transición puede seleccionarse del grupo que consiste en óxidos de cobalto, óxidos de níquel, óxidos de manganeso, óxidos mixtos de níquel-cobalto, óxidos mixtos de níquel-manganeso-cobalto, óxidos mixtos de níquel-manganeso, óxidos mixtos de níquel-cobalto-aluminio o mezclas de los mismos, y más preferiblemente puede ser un óxido mixto de níquel-manganeso-cobalto. El óxido de metal de transición puede ser un óxido de metal de transición mixto que comprende uno o más metales de transición y cationes de litio, que preferiblemente pueden seleccionarse del grupo que consiste en óxidos de litio y cobalto (LCO, por sus siglas en inglés), óxidos de litio y níquel (LNO, por sus siglas en inglés), óxidos de litio y manganeso (LMO, por sus siglas en inglés), óxidos mixtos de litio y níquel-cobalto (LNCO, por sus siglas en inglés), óxidos mixtos de litio y níquel-manganeso-cobalto (NMC, por sus siglas en inglés), óxidos mixtos de litio y níquel-manganeso (LNMO, por sus siglas en inglés), óxidos mixtos de litio y níquel-cobalto-aluminio (NCA, por sus siglas en inglés) o mezclas de los mismos, y más preferiblemente puede ser un óxido mixto de litio y níquel-manganeso-cobalto (NMC).

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "óxido mixto" se refiere a un óxido de metal que tiene cationes de más de un elemento químico o cationes de un solo elemento en varios estados de oxidación, así como a compuestos de oxígeno y dos o más de otros elementos, en que algunos o todos los átomos de oxígeno están unidos covalentemente en oxianiones.

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "polvo al menos parcialmente amorfo" se refiere a un polvo que es completamente amorfo o parcialmente amorfo, en donde el término "parcialmente" significa que el polvo también contiene material cristalino. El "polvo al menos parcialmente amorfo" puede tener una relación de picos de difracción de rayos X en polvo (XRPD) del pico 20 a 5° con respecto a cualquier pico 20 a > 15° de al menos 1:1 tal como 1,5:1 tal como 2:1. La relación de picos se refiere a la relación de la intensidad del pico 20 a 5° con respecto a cada pico 20 individual a > 15° en un espectro XRPD. Los espectros XRPD se pueden medir, por ejemplo, con el difractómetro PANalytical Theta/Theta X'Pert MPD Pro (PANalytical, Almelo, Países Bajos).

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "que contiene litio" se refiere a una composición o recubrimiento que comprende litio en forma de un ion o como parte de un compuesto, tal como una sal de litio o un óxido de litio, etc., pero típicamente no en forma de litio elemental.

De acuerdo con la presente invención, el polvo al menos parcialmente amorfo puede comprender carbonato de litio. El polvo al menos parcialmente amorfo puede comprender, además, un óxido de metal de litio, comprendiendo el metal preferiblemente niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el polvo al menos parcialmente amorfo comprende un óxido de metal de litio, en donde el metal se selecciona del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos, solo o como una mezcla con carbonato de litio o hidróxido de litio.

El polvo al menos parcialmente amorfo puede ser un polvo secado a corto plazo, preferiblemente un polvo secado por pulverización o un polvo secado por centrifugación. Más preferiblemente, el polvo al menos parcialmente amorfo puede ser un polvo secado por pulverización.

El método de acuerdo con la presente invención puede comprender, además, una etapa posterior de sinterización del óxido de metal de transición recubierto con un revestimiento que contiene litio al menos parcialmente amorfo a temperaturas entre 100 y 900 °C, preferiblemente entre 150 y 800 °C y más preferiblemente entre 200 y 700 °C. El tiempo de sinterización puede variar entre 10 minutos y 12 horas, preferiblemente entre 20 minutos y 10 horas. Se prefiere utilizar una atmósfera de O₂ durante la sinterización.

El método de acuerdo con la presente invención puede comprender, además, antes de la etapa de mezclar en seco el óxido de metal de transición y el polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo, las etapas de:

- preparar una dispersión acuosa que comprende un óxido de un metal distinto de litio, seleccionado del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos, un compuesto de litio hidrosoluble y, opcionalmente, un carbonato de metal alcalino y/o carbonato de amonio, y

- secar a corto plazo la dispersión para obtener el polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo.

En particular, si el compuesto hidrosoluble no es carbonato de litio, la dispersión puede comprender un carbonato de metal alcalino y/o carbonato de amonio.

El secado a corto plazo de acuerdo con el método anterior se selecciona preferiblemente de secado por pulverización y secado por centrifugación, y más preferiblemente es secado por pulverización.

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "dispersión acuosa" se refiere a una pluralidad de partículas sólidas o líquidas finamente divididas en una fase de disolvente continua, en donde al menos el 50 % en peso del disolvente es agua, basado en el peso total del disolvente en la dispersión.

La presente invención se refiere, además, a un método para producir un polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo, que comprende las etapas de:

- preparar una dispersión acuosa que comprende un óxido de un metal distinto de litio, seleccionado del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos, un compuesto de litio hidrosoluble y, opcionalmente, un carbonato de metal alcalino y/o carbonato de amonio, y
- secar a corto plazo la dispersión para obtener el polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo; en donde ni la dispersión ni el polvo al menos parcialmente amorfo se someten a una temperatura igual o superior a 300 °C durante más de 1 min, preferiblemente durante más de 30 s; con la condición de que cuando el compuesto de litio hidrosoluble es hidróxido de litio y carbonato de amonio, pero no se añade carbonato de metal alcalino a la dispersión, y la dispersión se seca mediante secado por pulverización, el óxido metálico no es óxido de aluminio.

El secado a corto plazo se selecciona preferiblemente de secado por pulverización y secado por centrifugación, y más preferiblemente es secado por pulverización.

En el método para producir un polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo de acuerdo con la presente invención, la dispersión acuosa comprende típicamente un óxido producido por vía pirógena de un metal distinto del litio, seleccionado del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos, un compuesto de litio hidrosoluble y, si el compuesto hidrosoluble no es carbonato de litio, un carbonato de metal alcalino y/o carbonato de amonio; y el secado a corto plazo es típicamente secado por pulverización; con la condición de que cuando el compuesto de litio hidrosoluble sea hidróxido de litio y carbonato de amonio, pero no se añada carbonato de metal alcalino a la dispersión, el óxido de metal no sea óxido de aluminio.

La dispersión preparada en cualquiera de los métodos de acuerdo con la presente invención se somete a un secado a corto plazo para evaporar agua y otros componentes volátiles y para obtener el polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo.

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "secado a corto plazo" se refiere a cualquier procedimiento de secado, en el que el secado se puede efectuar en un tiempo corto, como en 1 min, tal como en 30 s, tal como en 10 s. Un secado a corto plazo de este tipo se puede efectuar poniendo en contacto la dispersión con un gas de secado caliente tal como aire, por ejemplo en un aparato de secado por pulverización o secado por centrifugación comercialmente disponible. La temperatura de salida del procedimiento de secado a corto plazo de acuerdo con la presente invención, es decir, la temperatura del gas de secado que contiene las partículas secas justo antes de que se separen y recojan de la corriente de gas, puede variar típicamente de 50 °C a 200 °C, preferiblemente de 80 °C a 150 °C, y más preferiblemente de 90 °C a 140 °C. El secado a corto plazo de acuerdo con el presente método se puede seleccionar preferiblemente de secado por pulverización o secado por centrifugación. Más preferiblemente, el secado a corto plazo es secado por pulverización.

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "secado por centrifugación" se refiere a un procedimiento de secado en el que un producto líquido se seca en un tiempo breve tal como en 1 min, tal como en 30 s, tal como en 10 s, introduciendo aire como un flujo de remolino intenso en una cámara de secado cilíndrica. La temperatura de salida del procedimiento de secado por centrifugación de acuerdo con la presente invención puede variar típicamente de 50 °C a 200 °C, preferiblemente de 80 °C a 150 °C, y más preferiblemente de 90 °C a 140 °C. El secado por centrifugación se puede llevar a cabo en cualquier secador por centrifugación adecuado, ejemplificado por el secador Anhydro Spin Flash® comercialmente disponible de SPXFLOW (Charlotte, EE.UU.) o Niro SWIRL FLUIDIZER™ disponible comercialmente de GEA Group (Düsseldorf, Alemania).

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "secado por pulverización" se refiere a un procedimiento de secado rápido de una alimentación de producto líquido para convertirla en un material en polvo utilizando gas calentado. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "secado rápido" se refiere a un tiempo de secado de 1 min, tal como 30 s, tal como 10 s o incluso menos. En este caso, se utiliza un atomizador o una boquilla de pulverización para dispersar

el líquido o la suspensión en una pulverización de tamaño de gota controlado. La boquilla de pulverización puede ser una boquilla de chorro de dos o tres componentes. El secado por pulverización se puede llevar a cabo en cualquier secador por pulverización adecuado, tal como un secador por pulverización de planta piloto o un secador por pulverización de laboratorio ejemplificado por Büchi T0630 disponible comercialmente en Büchi Labortechnik GmbH (Essen, Alemania).

El secado por pulverización de acuerdo con la presente invención se puede llevar a cabo utilizando una temperatura del aire de entrada del secador por pulverización de menos de 600 °C y una temperatura del aire de salida de entre 50 °C y 200 °C, preferiblemente de entre 80 °C y 150 °C, y más preferiblemente de entre 90 °C y 140 °C. Se sabe en la técnica que la temperatura de salida resulta de todos los intercambios de calor y masa dentro de una cámara de secado y teóricamente es la temperatura más alta a la que se puede calentar el polvo seco.

El óxido de metal utilizado en cualquier método de acuerdo con la presente invención puede ser un óxido de metal producido por vía pirógena o un óxido de metal precipitado. Típicamente, el óxido de metal se produce por vía pirógena.

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "óxido de metal producido por vía pirógena" se refiere a óxidos de metales que se producen directamente mediante métodos pirógenos, también conocidos como métodos "ahumados", o mediante una modificación adicional de precursores producidos por vía pirógena. La expresión "producidos por vía pirógena", el término "pirógeno" y "ahumado" se utilizan de forma equivalente en el contexto de la presente invención. Los óxidos de metales ahumados se pueden preparar mediante hidrólisis a la llama u oxidación a la llama. Esto implica la oxidación o hidrólisis de materiales de partida hidrolizables u oxidables, generalmente en una llama de hidrógeno/oxígeno. Los materiales de partida que se utilizan típicamente para los métodos pirógenos incluyen sustancias orgánicas o inorgánicas tales como cloruros metálicos.

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "óxido de metal precipitado" se refiere a un óxido de metal que se produce mediante una reacción de precipitación.

De acuerdo con la presente invención, el metal del óxido de metal puede seleccionarse del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos. Óxidos de metales adecuados pueden ser óxido de niobio(V) (Nb_2O_5), óxido de aluminio (Al_2O_3), óxido de titanio(IV) (TiO_2), óxido de zirconio(IV) (ZrO_2), dióxido de silicio (SiO_2) y óxido de tungsteno(VI) (WO_3).

La cantidad de óxido de metal en la dispersión puede variar de 0,5 a 20 % en peso, preferiblemente de 1,0 a 10 % en peso, basado en el peso total de la dispersión.

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "peso total de la dispersión" se refiere a la masa total de la dispersión completa, incluyendo todos los ingredientes sólidos y líquidos, incluyendo el disolvente.

De acuerdo con la presente invención, el óxido de metal puede tener una superficie específica de 10 m²/g a 500 m²/g, preferiblemente de 30 m²/g a 250 m²/g, más preferiblemente de 50 m²/g a 200 m²/g. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "superficie específica" se refiere a la superficie total de un material por unidad de masa. La superficie específica se puede determinar de acuerdo con la norma DIN 9277:2014 mediante adsorción de nitrógeno de acuerdo con el procedimiento de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "compuesto de litio hidrosoluble" se refiere a compuestos de litio que tienen una solubilidad en agua de al menos 0,1 g, preferiblemente al menos 1,0 g del compuesto en 100 g de agua a 20 °C.

El compuesto de litio hidrosoluble puede seleccionarse del grupo que consiste en hidróxido de litio, óxido de litio, carbonato de litio, bicarbonato de litio, oxalato de litio, acetato de litio, formiato de litio, nitrato de litio, cloruro de litio, bromuro de litio, sulfato de litio, perclorato de litio y mezclas de los mismos.

La cantidad del compuesto de litio hidrosoluble en la dispersión utilizada en el método de acuerdo con la presente invención puede variar de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 7,5 % en peso, basado en el peso total de la dispersión.

El carbonato de metal alcalino puede seleccionarse del grupo que consiste en carbonato de litio, bicarbonato de litio, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio y mezclas de los mismos. El carbonato de amonio puede ser un compuesto con la fórmula química $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (carbonato de amonio) o NH_4HCO_3 (bicarbonato de amonio). La cantidad de carbonato de metal alcalino y/o carbonato de amonio, si está presente en la dispersión, varía de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 7,5 % en peso, basado en el peso total de la dispersión.

Las partículas del polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo de acuerdo con la presente invención pueden tener un tamaño de partícula medio numérico d_{50} de no más de 20 µm, preferiblemente en el intervalo de 1 µm a 15

μm , más preferiblemente de $2\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$. El tamaño de partícula medio numérico d_{50} de las partículas del polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo se puede determinar mediante dispersión de luz estática (SLS) en la dispersión acuosa de acuerdo con la Norma ISO 13320:2020-01 después de tratar la dispersión acuosa con ultrasonidos durante 5 minutos. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "tamaño de partícula medio numérico" se refiere al diámetro medio ponderado por la superficie de las partículas. El valor d se utiliza en su significado común, es decir, d_x indica el diámetro del cual x porcentaje de las partículas son más pequeñas.

Las partículas del polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo de acuerdo con la presente invención pueden tener una distribución de tamaño de partícula estrecha. El intervalo de la distribución de tamaño de partícula (d_{90}/d_{50}) puede ser como máximo de 2,5, preferiblemente de 0,8 a 2,0, más preferiblemente de 0,9 a 1,5.

La superficie específica del polvo al menos parcialmente amorfo puede ser de 20 a $300\ \text{m}^2/\text{g}$, preferiblemente de 35 a $250\ \text{m}^2/\text{g}$, más preferiblemente de 50 a $200\ \text{m}^2/\text{g}$, y lo más preferiblemente de 100 a $200\ \text{m}^2/\text{g}$, según se determina mediante el método BET. La superficie específica se puede determinar de acuerdo con la norma DIN 9277:2014 mediante adsorción de nitrógeno de acuerdo con el procedimiento de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

El polvo al menos parcialmente amorfo se puede utilizar en una cantidad de $0,1$ a $10\ \%$ en peso, preferiblemente de $0,5$ a $5,0\ \%$ en peso, basado en el peso combinado del óxido de metal de transición y el polvo al menos parcialmente amorfo.

De acuerdo con la presente invención, el polvo al menos parcialmente amorfo no se somete a una temperatura igual o superior a $300\ ^\circ\text{C}$ antes, durante o después de la etapa de secado a corto plazo durante más de $1\ \text{min}$, preferiblemente durante más de $30\ \text{s}$. Esto significa que el polvo amorfo al menos no se somete a una etapa de calcinación antes de su recubrimiento sobre un material de cátodo.

La presente invención se refiere, además, a un polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo, que comprende litio y un óxido de un metal distinto de litio seleccionado del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos, hecho mediante el método arriba descrito.

La presente invención se refiere, además, a un óxido de metal de transición recubierto con un revestimiento que contiene litio al menos parcialmente amorfo, que comprende un óxido de un metal distinto de litio, seleccionado del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos. La superficie específica del polvo al menos parcialmente amorfo varía de 10 a $300\ \text{m}^2/\text{g}$, preferiblemente de 20 a $300\ \text{m}^2/\text{g}$, preferiblemente de 25 a $250\ \text{m}^2/\text{g}$, más preferiblemente de 40 a $200\ \text{m}^2/\text{g}$, y lo más preferiblemente de 50 a $180\ \text{m}^2/\text{g}$, según se determina mediante el método BET. El óxido de metal de transición se puede seleccionar de los materiales ya descritos arriba y preferiblemente se puede seleccionar del grupo que consiste en óxidos de litio y cobalto (LCO), óxidos de litio y níquel (LNO), óxidos de litio y manganeso (LMO), óxidos mixtos de litio y níquel-cobalto (LNCO), óxidos mixtos de litio y níquel-manganeso-cobalto (NMC), óxidos mixtos de litio y níquel-manganeso (LNMO), óxidos mixtos de litio y níquel-cobalto-aluminio (NCA) o mezclas de los mismos, y más preferiblemente puede ser un óxido mixto de litio y níquel-manganeso-cobalto (NMC).

El óxido de metal de transición recubierto de acuerdo con la presente invención puede recubrirse con el revestimiento que contiene litio al menos parcialmente amorfo, formado a partir de un polvo, preferiblemente a partir del polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo arriba descrito.

El óxido de metal de transición recubierto se puede preparar mediante el método de acuerdo con la presente invención.

La presente invención se refiere, además, a un electrodo o un electrolito que comprende el óxido de metal de transición recubierto de acuerdo con la presente invención así como a un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende el óxido de metal de transición recubierto de acuerdo con la presente invención o al electrodo o al electrolito que comprende el óxido de metal de transición recubierto de acuerdo con la presente invención.

De acuerdo con la presente invención, el dispositivo de almacenamiento de energía puede ser un dispositivo de almacenamiento de energía que contiene litio. Puede ser, por ejemplo, una batería, una celda, una batería secundaria, un paquete de baterías, un pseudocondensador, un condensador o un supercondensador tal como una batería o un paquete de baterías de iones de litio. Preferentemente, el dispositivo de almacenamiento de energía es una batería de iones de litio.

De acuerdo con la presente invención, el electrodo que comprende el óxido de metal de transición recubierto puede ser un electrodo positivo, también conocido como el cátodo, de una batería de iones de litio, que incluye típicamente un colector de corriente y una capa de material de cátodo activo formada sobre el colector de corriente.

El colector de corriente puede ser una lámina de aluminio, una lámina de cobre, una lámina de níquel, una lámina de acero inoxidable, una lámina de titanio, un sustrato de polímero recubierto con un metal conductor o una combinación de los mismos, en donde la capa de material de cátodo activo comprende el óxido de metal de transición recubierto descrito de acuerdo con la presente invención.

La batería de iones de litio de acuerdo con la presente invención, además del cátodo, puede contener un ánodo, opcionalmente un separador y un electrolito que comprende una sal de litio o un compuesto de litio.

El ánodo de la batería de litio puede comprender cualquier material adecuado que se utilice comúnmente en las baterías secundarias de litio, capaz de intercalar/desintercalar de forma reversible iones de litio. Son ejemplos típicos de los mismos materiales carbonosos que incluyen carbono cristalino tal como grafito natural o artificial en forma de grafito de tipo placa, escamas, esférico o fibroso; carbono amorfo, tal como carbono blando, carbono duro, carburo de brea mesofásica, coque cocido y similares, o mezclas de los mismos. Además, se pueden utilizar materiales de conversión o metal de litio (p. ej., Si o Sn) como materiales activos del ánodo.

De acuerdo con la presente invención, la batería de iones de litio puede contener un electrolito líquido, en gel, polimérico o sólido.

A una mezcla líquida de una sal de litio y un disolvente orgánico, que no está curada, polimerizada o reticulada, se la alude como "electrolito líquido" en el contexto de la presente invención. A una mezcla gelificada o sólida que comprende un compuesto curado, polimerizado o reticulado o sus mezclas, opcionalmente un disolvente, y una sal de litio se la alude como "electrolito en gel" o "electrolito polimérico". Electrolitos de este tipo se pueden preparar mediante polimerización o reticulación de una mezcla, que contiene al menos un compuesto reactivo, es decir, polimerizable o reticuable, y una sal de litio.

Un electrolito líquido de una batería de iones de litio puede comprender cualquier disolvente orgánico adecuado que se utilice habitualmente en las baterías de iones de litio, tales como carbonato de etileno anhidro (EC, por sus siglas en inglés), carbonato de dimetilo (DMC, por sus siglas en inglés), carbonato de propileno, carbonato de metiletilo, carbonato de dietilo, gamma butirrolactona, dimetoxietano, carbonato de fluoroetileno, carbonato de viniletileno o una mezcla de los mismos. Los electrolitos en gel pueden incluir polímeros gelificados.

El electrolito de una batería de iones de litio contiene habitualmente una sal de litio. Ejemplos de sales de litio de este tipo incluyen hexafluorofosfato de litio (LiPF_6), bis-2-(trifluorometilsulfonil)imida de litio (LiTFSI), bis(fluorosulfonil)imida de litio (LiFSI), perclorato de litio (LiClO_4), el tetrafluoroborato de litio (LiBF_4), Li_2SiF_6 , triflato de litio, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ y mezclas de los mismos.

De acuerdo con la presente invención, la batería de iones de litio puede ser una de un tipo de estado sólido. Tal como se utiliza en esta memoria, la expresión "batería de tipo de estado sólido" se refiere a una batería que tiene electrodos sólidos y un electrolito sólido. Una batería de este tipo puede comprender diversos tipos de electrolitos sólidos. El electrolito sólido de la batería de litio puede comprender óxidos, p. ej., óxidos de metal de litio, sulfuros, fosfatos o polímeros sólidos.

La batería de acuerdo con la presente invención puede ser una batería de metal de litio, tal como Li-aire, litio-azufre (Li-S) y otros tipos de baterías de metal de litio. Una batería de Li-azufre (Li-S) contiene típicamente un cátodo de disulfuro de hierro (FeS_2), un sulfuro de hierro (FeS), un sulfuro de cobre (CuS) o un sulfuro de plomo y un sulfuro de cobre ($\text{PbS} + \text{CuS}$).

De acuerdo con la presente invención, la batería de iones de litio que comprende el óxido de metal de transición recubierto puede ser preferiblemente una batería de iones de litio de tipo estado sólido basada en sulfuro.

La presente invención se refiere, además, al uso del óxido de metal de transición recubierto descrito anteriormente para mejorar la capacidad de descarga de un dispositivo de almacenamiento de energía en comparación con el mismo dispositivo de almacenamiento de energía que comprende un óxido de metal de transición recubierto con un polvo que contiene litio previamente calcinado.

Figuras

La Figura 1 muestra las curvas de descarga (tensión sobre capacidad) en el 4º ciclo a una corriente de descarga de 1,4 mA (0,75 C) para materiales de recubrimiento a base de niobio en baterías de estado sólido basadas en sulfuro con un electrolito sólido de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$.

La Figura 2 muestra las curvas de descarga (tensión sobre capacidad) en el 4º ciclo a una corriente de descarga de 1,4 mA (0,75 C) para materiales de recubrimiento a base de aluminio en baterías de estado sólido basadas en sulfuro con un electrolito sólido de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$.

La Figura 3 muestra los espectros de XRPD de un polvo amorfo obtenido en el Ejemplo 5 (Etapa I) y un polvo calcinado obtenido en el Ejemplo Comparativo 7 (Etapa I). Las muestras se analizaron en el difractómetro X'Pert MPD Pro de PANalytical en geometría Bragg-Brentano.

La Figura 4 muestra la influencia del polvo parcialmente amorfo que contiene litio, que comprende óxido de aluminio AEROXIDE® Alu 130, Li_2CO_3 y LiOH , en el rendimiento cíclico en baterías de iones de litio líquidas después de haber sido recubiertas con material de cátodo NMC mediante simple mezclado en seco y posteriormente sinterizadas. El rendimiento del NMC recubierto con el polvo parcialmente amorfo que contiene litio, compuesto por óxido de aluminio AEROXIDE® Alu 130, Li_2CO_3 y LiOH , se compara con el del NMC no recubierto.

Ejemplos

Preparación del material para recubrir el óxido de metal de transición (Etapa I)

Ejemplo Comparativo 1

Se produjo una partícula de óxido de niobio pirógeno mediante un procedimiento pirogénico de acuerdo con la Norma DE 4102328 A1. Por lo tanto, se premezclaron 430 g/h de NbCl_5 , 180 l/h de H_2 , 400 l/h de N_2 y 4,1 m³/h de aire y la mezcla de gases resultante se quemó continuamente en un quemador. El quemador estaba conectado a un tubo de llama, un serpentín de enfriamiento y un filtro para separar las partículas. Las partículas se trataron con vapor a 600 °C para eliminar el HCl fisiosorbido en la superficie. Las propiedades fisico-químicas del producto resultante se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

60 gramos de un óxido de niobio pirógeno (tal como se obtuvo en el Ejemplo 1) se dispersaron en una solución de 23 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ en 875 ml de agua y la dispersión resultante se agitó durante 30 minutos. Se añadió lentamente una solución de 19 g de monohidrato de LiOH en 280 ml de agua desionizada y la dispersión resultante se agitó adicionalmente durante 30 minutos. Esta dispersión se secó por pulverización con un tiempo de permanencia del producto de 30 segundos en la cámara de secado en un secador por pulverización de laboratorio (temperatura del aire de entrada de 200 °C, temperatura del aire de salida de 130 °C) (Büchi T0630). Las propiedades fisico-químicas del producto resultante se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 3

El polvo obtenido en el Ejemplo 2 se sometió a calcinación a 550 °C durante 6 h. Las propiedades fisico-químicas del producto resultante se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 4

Se produjo un polvo de óxido de aluminio pirógeno mediante un procedimiento de llama de acuerdo con el documento US 7.749.322 B2. Las propiedades fisico-químicas del producto resultante se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5

3000 gramos del óxido de aluminio pirógeno comercialmente disponible AEROXIDE® Alu 130 (fabricado por Evonik Industries AG) se dispersaron en una solución de 2969 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ en 43 L de agua desionizada y la dispersión resultante se agitó durante 15 minutos. Se añadió una solución de 2469 g de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 14 L de agua desionizada y la dispersión resultante se agitó durante 30 minutos. Esta dispersión se secó por pulverización con un tiempo de permanencia del producto de 60 segundos en la cámara de secado en un secador por pulverización de planta piloto (temperatura del aire de entrada de 450 °C, temperatura del aire de salida de 105 °C). Las propiedades fisico-químicas del producto resultante se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

100 gramos de un óxido de aluminio pirógeno que tiene una superficie según BET de 221 m²/g (fabricado por Evonik Industries AG) se dispersaron en una solución de 99 g de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ en 1450 g de agua desionizada y la dispersión resultante se agitó durante 30 minutos. Se añadió una solución de 83 g de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 469 g de agua desionizada y se agitó durante 30 minutos. Adicionalmente se añadieron 700 ml de agua desionizada para reducir la viscosidad. Esta dispersión se secó por pulverización con un tiempo de permanencia del producto de 30 segundos en la cámara de secado en un secador por pulverización de laboratorio (temperatura del aire de entrada de 200 °C, temperatura del aire de salida de 130 °C) (Büchi T0630). Las propiedades fisico-químicas del producto resultante se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 7

El polvo obtenido en el Ejemplo 5 se sometió a calcinación a 600 °C durante 6 h. Las propiedades fisico-químicas del producto resultante se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo Comparativo 8

El polvo obtenido en el Ejemplo 6 se sometió a calcinación a 600 °C durante 6 h. Las propiedades fisico-químicas del producto resultante se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1: Propiedades fisico-químicas de los polvos obtenidos en los Ejemplos 1 a 8 (Etapa I).

Ejemplo	BET [m ² /g]	La fase cristalográfica principal (XRD)
Ejemplo 1 (Comp.)	84	Nb ₂ O ₅ ortorrómbico
Ejemplo 2	58	Nb ₂ O ₅ / Li ₂ CO ₃
Ejemplo 3 (Comp.)	29	LiNbO ₃ hexagonal
Ejemplo 4 (Comp.)	130	δ-Al ₂ O ₃
Ejemplo 5	67	Al ₂ O ₃ / Li ₂ CO ₃
Ejemplo 6	124	Al ₂ O ₃ / Li ₂ CO ₃
Ejemplo 7 (Comp.)	59	α-LiAlO ₂ / Li ₂ CO ₃
Ejemplo 8 (Comp.)	56	α-LiAlO ₂ / γ-LiAlO ₂

Recubrimiento del óxido de metal de transición (Etapa II)

El polvo de óxido mixto de litio-níquel-manganeso-cobalto (NMC) NMC811 disponible comercialmente en GELON ENERGY CORP. (Linyi, China) que tiene una superficie específica según BET de 0,45 a 0,70 m²/g y un diámetro d₅₀ = 4,5 ± 1,5 μm (determinado por el método de dispersión láser) se utilizó como el óxido de metal de transición en los siguientes Ejemplos.

El polvo de NMC se mezcló con la cantidad respectiva (1,0 % en peso) de los polvos obtenidos en los Ejemplos 1 a 8 (Etapa I) en un mezclador de laboratorio de alta intensidad (mezclador SOMAKON MP-GL con unidad de mezclado de 0,5 L) al principio durante 1 min a 500 rpm para mezclar homogéneamente los dos polvos. Después, la intensidad de mezclado se aumentó a 2000 rpm durante 5 min para lograr el recubrimiento en seco del polvo de NMC mediante los respectivos polvos obtenidos en los Ejemplos 1 a 8 (Etapa I).

Ensayos electroquímicos de baterías de iones de litio con baterías de estado sólido basadas en sulfuro

Se preparó un electrodo compuesto en polvo mezclando el NMC recubierto (obtenido en la Etapa II de los Ejemplos anteriores), nanofibras de carbono aditivas de carbono conductoras (CNF) y electrolito sólido (Li₆PS₅Cl, SE) en una relación de masa de 63:2:35 durante 30 min en un mortero de ágata. Para fabricar una película seca flexible y autoportante, el electrodo en polvo preparado anteriormente se mezcló con 0,3 % en peso de politetrafluoroetileno (PTFE, polvo fino polimerizado en emulsión; tamaño de partícula de 300 a 700 μm; punto de reblandecimiento de 320 a 330 °C; peso molecular de 107 a 108 g/mol) en un mortero a 100 °C.

Después de 1 min de mezclado y cizallamiento, se formó una sola escama. La escama se colocó sobre una placa caliente y se extendió hasta el espesor deseado (≈100 μm). Cada una de las muestras se preparó al menos dos veces para confirmar la reproducibilidad del procedimiento. Para preparar una película de electrolito independiente, el electrolito sólido se mezcló con 0,15 % en peso de PTFE y se trató de la misma manera que la película del cátodo.

Se preparó una celda de prueba para medir las características básicas del material compuesto del cátodo, tales como los perfiles de potencial de carga/descarga y la capacidad de descarga nominal.

La celda se preparó utilizando una matriz con un diámetro de 13 mm. La celda de ensayo comprendía una carcasa exterior de acero inoxidable con un aislante de Teflon. Para una celda típica, el polvo de electrolito Li₆PS₅Cl se esparció uniformemente dentro de la matriz mediante una micro-espátula. A continuación, el polvo se comprimió temporalmente una vez (300 MPa) y se compactó en un gránulo. El polvo de material compuesto del cátodo se distribuyó homogéneamente a través de la superficie compactada del electrolito en la matriz. A continuación, se comprimió la capa del cátodo. En el lado opuesto de la pila de celdas, se colocó y comprimió un ánodo de aleación de litio e indio. Todos los componentes de la celda se volvieron a comprimir juntos y se pelletizaron completamente utilizando una prensa hidráulica (se aplicaron 4 toneladas durante 30 s; lo que resultó en una presión de 300 MPa).

Después de la compresión, la pila de celdas se colocó dentro de la carcasa exterior de acero en donde un tornillo mantenía el contacto eléctrico en la celda. El tornillo se ajustó a 3,0 Nm utilizando un par de torsión preestablecido.

Todos los procedimientos mencionados anteriormente se llevaron a cabo en una caja de guantes llena de Ar (<0,1 ppm de H₂O y O₂). Los rendimientos del ciclo y la velocidad de la celda se midieron utilizando un comprobador de baterías CTS-Lab (BaSyTec, Asselfingen, Alemania). El plan de ensayo del rendimiento de velocidad estándar

consistió en 3 corrientes de descarga diferentes que oscilaban entre 0,066 mA (0,035C) y 1,4 mA (0,75C), mientras que la velocidad de carga se mantuvo constante a 0,14 mA (0,075C), incluyendo un paso de tensión constante (CV). Las tensiones de corte estándares para el ensayo de ciclo se establecieron en 3,63 V y 1,93 V para carga y descarga, respectivamente.

5

Tabla 2: Capacidades de descarga a 0,75C (1,4 mA) en baterías de estado sólido basadas en sulfuro

Ejemplo	Capacidad de descarga a 0,75C en el 4º ciclo [mAh/g]
Ejemplo 1 (Comp.)	125,7
Ejemplo 2	144,9
Ejemplo 3 (Comp.)	125,0
Ejemplo 4 (Comp.)	79,4
Ejemplo 5	120,9
Ejemplo 6	139,7
Ejemplo 7 (Comp.)	105,0
Ejemplo 8 (Comp.)	119,7

Se ha descubierto sorprendentemente que la capacidad de descarga a 0,75C en el 4º ciclo se puede mejorar utilizando un óxido de metal de transición recubierto con un polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo obtenido en la etapa I de los Ejemplos 2, 5 y 6 de la invención en comparación con el mismo óxido de metal de transición recubierto con el polvo calcinado o el propio óxido de metal pirógeno.

Esto también se puede ver en las Figuras 1 y 2. La influencia de las capas de recubrimiento a base de niobio en las características de velocidad en la corriente de descarga de 1,4 mA (0,75C) en el 4º ciclo se muestra en la Figura 1.

Las capacidades de descarga de NMC seco recubierto con Nb₂O₅ pirógenos (Ejemplo Comp. 1), un polvo que contiene litio parcialmente amorfo, que comprende Nb₂O₅, Li₂CO₃ y LiOH (Ejemplo 2) o polvo de LiNbO₃ calcinado (Ejemplo Comp. 3) a 1,4 mA se comparan con las del NMC sin recubrir como referencia. Se puede reconocer fácilmente a partir de los gráficos mostrados que el recubrimiento de polvo que contiene litio parcialmente amorfo recubierto en seco del Ejemplo 2 mejora significativamente la capacidad de descarga de NMC en baterías de estado sólido basadas en sulfuro, en comparación con un recubrimiento con un óxido de metal pirógeno (Ejemplo Comp. 1) o un óxido de litio y niobio calcinado (Ejemplo Comp. 3).

La Figura 2 muestra la influencia de las capas de recubrimiento a base de Al en las características de velocidad en la corriente de descarga de 1,4 mA (0,75C) en el 4º ciclo. Las capacidades de descarga de NMC seco recubierto con un polvo de óxido de aluminio pirógeno AEROXIDE® Alu 130 (Ejemplo Comp. 4), un polvo que contiene litio parcialmente amorfo, que comprende Al₂O₃, Li₂CO₃ y LiOH (Ejemplos 5 y 6) o un polvo de LiAlO₂ calcinado (Ejemplos Comp. 7 y 8) a 1,4 mA se comparan con las del NMC sin recubrir como referencia. Se puede reconocer fácilmente a partir de los gráficos mostrados que el recubrimiento de polvo que contiene litio parcialmente amorfo recubierto en seco de los Ejemplos 5 y 6 de la invención mejora significativamente la capacidad de descarga de NMC en baterías de estado sólido basadas en sulfuro en comparación con el aluminato de litio calcinado (Ejemplos Comp. 7 y 8) o el óxido de aluminio pirógeno (Ejemplo Comp. 4). Además, al comparar los Ejemplos 5 y 6 de la invención entre sí, se observó que un recubrimiento en polvo que contiene litio parcialmente amorfo con una superficie específica significativamente más alta mejora la capacidad de descarga de NMC en baterías de estado sólido basadas en sulfuro.

Ejemplo 9

Preparación del material para el recubrimiento del óxido de metal de transición para su investigación en baterías de iones de litio líquidas

El polvo comercial NMC 7 1.5 1.5 (Linyi Gelon LIB Co., tipo PLB-H7) con una superficie específica según BET de 0,30-0,60 m²/g, diámetro medio d₅₀ = 10,6 ± 2 µm (mediante dispersión láser), se mezcló con la cantidad respectiva (1,0 % en peso) del polvo que contiene litio parcialmente amorfo que comprende óxido de aluminio AEROXIDE® Alu 130, Li₂CO₃ y LiOH (Ejemplo 5) en un mezclador de laboratorio de alta intensidad (mezclador SOMAKON MP-GL con unidad de mezcladura de 0,5 L) primero durante 1 min a 500 rpm para mezclar homogéneamente los dos polvos. Posteriormente se aumentó la intensidad de la mezcla a 2000 rpm durante 5 min para lograr el recubrimiento en seco de las partículas de NMC con el polvo parcialmente amorfo que contiene litio que comprende óxido de aluminio AEROXIDE® Alu 130, Li₂CO₃ y LiOH (Ejemplo 5).

Las partículas de NMC recubiertas se obtienen con un polvo parcialmente amorfo que contiene litio, compuesto por óxido de aluminio AEROXIDE® Alu 130, Li₂CO₃ y LiOH, con un espesor de capa de 20-200 nm. A continuación, el polvo de NMC 7 1.5 1.5 recubierto se sinteriza durante 8 h a 600 °C en una atmósfera de oxígeno.

Ensayos electroquímicos de baterías de iones de litio con electrolito líquido

5 Los electrodos para mediciones electroquímicas se prepararon mezclando 90 % en peso de NMC con 5 % en peso de PVDF (Solef PVDF 5130) como aglutinante y 5 % en peso de SUPER C65 (IMERYS) como aditivo conductor bajo una atmósfera de gas inerte. Se utilizó N-metil-2-pirrolidona (NMP) como disolvente. La suspensión se vertió sobre papel de aluminio y se secó durante 20 min en una placa calefactora a 120 °C en aire. Después, la lámina del electrodo se secó en un horno de vacío a 120 °C durante 2 h. La carga del cátodo relacionada con el área se ajustó a $2,0 \pm 0,1$ mAh cm⁻². Se perforaron electrodos circulares con un diámetro de 12 mm, se calandraron para lograr una densidad de electrodo de 3,0 g cm⁻³ y se secaron nuevamente en un horno de vacío a 120 °C durante 12 h para eliminar cualquier agua residual y NMP. Para los ensayos de ciclo, las celdas se ensamblaron como celdas de botón tipo CR2032 (MTI Corporation) en una caja de guantes llena de argón (GLOVEBOX SYSTEMTECHNIK GmbH). Se utilizó litio metálico (ROCKWOOD LITHIUM GmbH) como material del ánodo. Se utilizó Celgard 2500 como separador. Se utilizaron 35 µL de una solución de LiPF₆ 1 molar en carbonato de etileno y carbonato de etil metilo (50:50 peso/peso; SIGMA-ALDRICH) como electrolito. Las celdas se bloquearon con una crimpadora (MTI).

20 Para las evaluaciones electroquímicas se realizó un ciclado galvanostático entre 3,0 y 4,3 V frente a Li⁺/Li a 25 °C. Para el cálculo de las capacidades y las corrientes específicas, solo se consideró la masa del material activo y se supone una capacidad teórica de 180 mAh/g de NMC 7 1,5 1,5. Para las semiceldas de botón durante el ciclo, la velocidad C se incrementó cada cuatro ciclos, comenzando desde 0,1/0,1 (Carga/Descarga) hasta 0,2/0,2, 0,5/0,5, 1,0/1,0 y 1,0/2,0 C. Posteriormente, la celda se cicló a 1/1 C para el ensayo de estabilidad a largo plazo.

25 La Figura 4 muestra la influencia de la capa de recubrimiento de polvo que contiene litio parcialmente amorfo que comprende óxido de aluminio AEROXIDE® Alu 130, Li₂CO₃ y LiOH (Ejemplo 5) recibida en el rendimiento cíclico en baterías de iones de litio líquidas. El rendimiento de NMC recubierto con polvo parcialmente amorfo que contiene litio que comprende óxido de aluminio AEROXIDE® Alu 130, Li₂CO₃ y LiOH (Ejemplo 5) y posteriormente sinterizado se compara con NMC no recubierto. A partir de los datos del gráfico, se puede concluir intuitivamente que el recubrimiento recibido mejora significativamente el rendimiento y la vida útil de NMC. El NMC recubierto muestra una capacidad de velocidad mejorada y una estabilidad cíclica a largo plazo.

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar un óxido de metal de transición recubierto con un revestimiento que contiene litio al menos parcialmente amorfo, que comprende la etapa de:
 - 5 - mezclar en seco un óxido de metal de transición con un polvo al menos parcialmente amorfo, que comprende litio y un óxido de un metal distinto de litio, seleccionado del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el óxido de metal de transición es un óxido de metal de transición mixto seleccionado del grupo que consiste en óxidos de litio y cobalto (LCO), óxidos de litio y níquel (LNO), óxidos de litio y manganeso (LMO), óxidos mixtos de litio y níquel-cobalto (LNCO), óxidos mixtos de litio y níquel-manganeso-cobalto (NMC), óxidos mixtos de litio y níquel-manganeso (LNMO), óxidos mixtos de litio y níquel-cobalto-aluminio (NCA) o mezclas de los mismos, y preferiblemente es un óxido mixto de litio y níquel-manganeso-cobalto (NMC).
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que el polvo al menos parcialmente amorfo comprende un óxido de metal de litio, en donde el metal se selecciona del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos, o una mezcla con carbonato de litio o hidróxido de litio.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la superficie específica del polvo al menos parcialmente amorfo varía de 10 a 300 m²/g, preferiblemente de 20 a 300 m²/g, preferiblemente de 35 a 250 m²/g, más preferiblemente de 50 a 200 m²/g, y lo más preferiblemente de 100 a 200 m²/g, según se determina mediante el método BET.
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa posterior de sinterizar el óxido de metal de transición recubierto con un revestimiento que contiene litio al menos parcialmente amorfo a temperaturas entre 100 y 900 °C.
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende, además, antes de la etapa de mezclar en seco el óxido de metal de transición y el polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo, las etapas de:
 - 30 - preparar una dispersión acuosa que comprende un óxido de un metal distinto de litio, seleccionado del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos, un compuesto de litio hidrosoluble y, opcionalmente, un carbonato de metal alcalino y/o carbonato de amonio, y
 - secar a corto plazo la dispersión para obtener el polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo.
7. Un método para producir un polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo, que comprende las etapas de:
 - 35 - preparar una dispersión acuosa que comprende un óxido de un metal distinto de litio, seleccionado del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos, un compuesto de litio hidrosoluble y, opcionalmente, un carbonato de metal alcalino y/o carbonato de amonio, y
 - secar a corto plazo la dispersión para obtener el polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo;
 - 40 en donde ni la dispersión ni el polvo al menos parcialmente amorfo se someten a una temperatura igual o superior a 300 °C durante más de 1 min; con la condición de que cuando el compuesto de litio hidrosoluble es hidróxido de litio y carbonato de amonio, pero no se añade carbonato de metal alcalino a la dispersión, y la dispersión se seca mediante secado por pulverización, el óxido metálico no es óxido de aluminio.
8. El método de la reivindicación 6 o 7, en el que el secado a corto plazo se selecciona de secado por pulverización y secado por centrifugación, y preferiblemente es secado por pulverización.
9. El método de cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en el que la cantidad del compuesto de litio hidrosoluble en la dispersión varía de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 7,5 % en peso, basado en el peso total de la dispersión; y/o
 - 50 en el que, si está presente, la cantidad de carbonato de metal alcalino y/o carbonato de amonio en la dispersión, varía de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente de 0,5 a 7,5 % en peso, basado en el peso total de la dispersión;
 - y/o en el que la cantidad del óxido de un metal distinto del litio seleccionado del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos en la dispersión varía de 0,5 a 20 % en peso,
 - 55 preferiblemente de 1,0 a 10 % en peso, basado en el peso total de la dispersión.
10. Un polvo que contiene litio al menos parcialmente amorfo, que comprende un óxido de un metal distinto de litio seleccionado del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos, hecho mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9.
11. Un óxido de metal de transición recubierto con un revestimiento que contiene litio al menos parcialmente amorfo, comprendiendo además el revestimiento un óxido de un metal distinto del litio seleccionado del grupo que consiste en niobio, aluminio, titanio, zirconio, silicio, tungsteno y mezclas de los mismos, en donde la superficie específica del polvo al menos parcialmente amorfo varía de 10 a 300 m²/g, según se determina mediante el método BET.

12. El óxido de metal de transición recubierto de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el revestimiento que contiene litio al menos parcialmente amorfo se forma a partir de un polvo, preferiblemente un polvo como se define en la reivindicación 3, 4 y/o la reivindicación 10.

5 13. El óxido de metal de transición recubierto de la reivindicación 11 o 12, preparado mediante el método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 o 7 a 9.

14. Un electrodo o electrolito que comprende el óxido de metal de transición recubierto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13.

10 15. Un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende el óxido de metal de transición recubierto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 o el electrodo o electrolito de la reivindicación 14.

Fig. 1

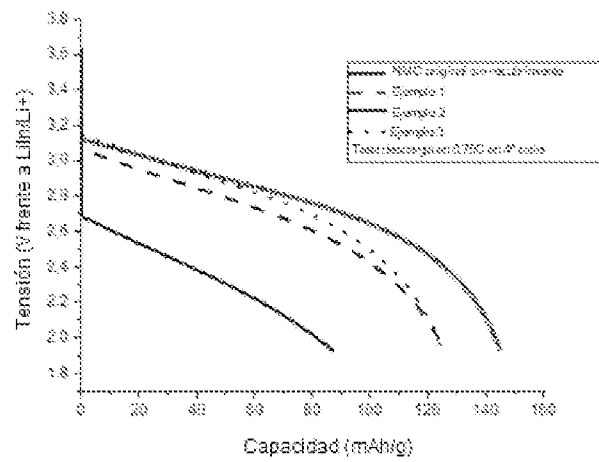


Fig. 2

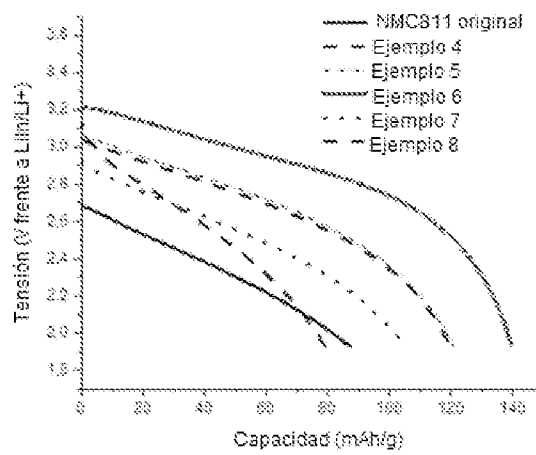


Fig. 3

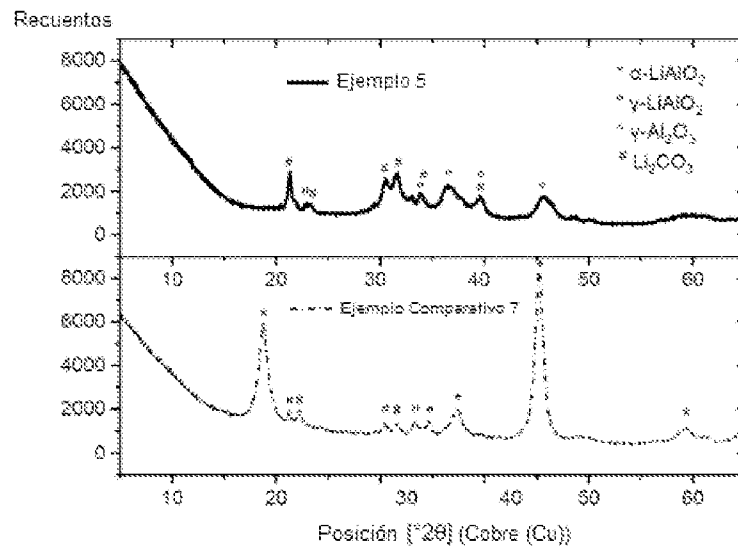


Fig. 4

