



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 336 200**

(51) Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/40 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/58 (2006.01)

H01M 10/24 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **02800486 .9**

(96) Fecha de presentación : **02.10.2002**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1438760**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2004**

(54) Título: **Pila de litio basada en titanatos de metales de transición litiados.**

(30) Prioridad: **02.10.2001 US 969440**
02.10.2001 US 969439

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
09.04.2010

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
09.04.2010

(73) Titular/es: **VALENCE TECHNOLOGY, Inc.**
301 Conestoga Way
Henderson, Nevada 89015, US

(72) Inventor/es: **Barker, Jeremy;**
Saidi, M. Yazid y
Swoyer, Jeffrey, L.

(74) Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Pila de litio basada en titanatos de metales de transición litiados.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a pilas de litio basadas en titanatos de metales de transición litiados. Más particularmente, la misma proporciona materiales activos útiles como material activo de cátodo (electrodo positivo) y material activo de ánodo (electrodo negativo) para uso en pilas electroquímicas secundarias.

10 **Antecedentes de la invención**

Las baterías de litio se preparan a partir de una o más pilas electroquímicas. Las pilas electroquímicas de litio no acuosas incluyen típicamente un electrodo negativo, un electrodo de litio preparado a partir de una sal de litio disuelta en uno o más disolvente orgánicos, y un electrodo positivo de un material electroquímicamente activo, típicamente un calcogenuro de un metal de transición. Durante la descarga, los iones litio del electrodo negativo pasan a través del electrolito líquido al material electroquímicamente activo del electrodo positivo, donde los iones son retenidos con la liberación simultánea de energía eléctrica. Así, durante la descarga, el electrodo positivo funciona como cátodo, y el electrodo negativo como ánodo. Para reflejar este hecho, los términos "electrodo positivo" y "cátodo" se utilizarán intercambiabilmente en la descripción y las reivindicaciones, al igual que los términos "electrodo negativo" y "ánodo". Durante la carga, el flujo de iones se invierte de tal modo que los iones litio pasan del electrodo positivo a través del electrolito y se depositan sobre el electrodo negativo.

Recientemente, el ánodo de litio metálico ha sido reemplazado con un ánodo de carbono tal como coque o grafito en el cual los iones litio pueden insertarse para formar Li_xC_6 . En la operación de la pila, el litio pasa desde el carbono a través del electrolito al cátodo en el cual es retenido exactamente como en una pila con un ánodo de litio metálico. Durante la recarga, el litio se transfiere de nuevo al ánodo donde se reinserta en el carbono. Dado que no está presente litio metálico alguno en la pila, la fusión del ánodo no tiene lugar ni siquiera en condiciones abusivas. Asimismo, dado que el litio se reincorpora en el ánodo por inserción o intercalación en lugar de por electrodeposición, no tiene lugar crecimiento de litio dendrítico y esponjoso. Pilas electroquímicas de litio no acuosas se describen, por ejemplo, en las Patentes U.S. Núms. 4.472.487, 4.668.595, y 5.028.500. A estas pilas se hace referencia a menudo como baterías "de silla oscilante", dado que los iones litio se mueven hacia atrás y adelante entre los compuestos de inserción o intercalación durante los ciclos de carga/descarga.

Los materiales activos de electrodo positivo conocidos incluyen LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , y LiNiO_2 . Los compuestos de cobalto son relativamente caros y los compuestos de níquel son difíciles de sintetizar. Un electrodo positivo relativamente económico es LiMn_2O_4 , para el cual se conocen métodos de síntesis. El óxido de litio y cobalto, el óxido de litio y manganeso, y el óxido de litio y níquel presentan una desventaja común en el sentido de que la capacidad de carga de una pila que comprende tales cátodos puede sufrir una pérdida importante de capacidad. Es decir, la capacidad inicial disponible (amp.hora/gramo) de LiMn_2O_4 , LiNiO_2 y LiCoO_2 es menor que la capacidad teórica debido a que significativamente menos de 1 unidad atómica de litio interviene en la reacción electroquímica. Dicho valor de capacidad inicial se ve reducido significativamente durante la operación del primer ciclo y dicha capacidad disminuye adicionalmente en los ciclos de operación sucesivos. Para LiNiO_2 y LiCoO_2 sólo aproximadamente 0,5 unidades atómicas de litio se ciclan reversiblemente durante el funcionamiento de la pila. Se han realizado muchos intentos para reducir la disminución de la capacidad, por ejemplo, como se describe en la Patente U.S. No. 4.828.834 por Nagaura *et al.* Sin embargo, los compuestos de óxidos alcalinos y metales de transición utilizados comúnmente en la actualidad adolecen de una capacidad relativamente baja. Por esta razón, persiste la dificultad de obtener un material de electrodo que contenga litio y tenga una capacidad aceptable sin la desventaja de una pérdida importante de capacidad cuando se utiliza en una pila.

La Patente Japonesa No. 08.180.875 concedida a Aichi Seiko describe una batería secundaria de litio que tiene un cátodo hecho de un material activo constituido por un titanato de litio metálico de estructura LiTiMO_4 , en donde M es manganeso, hierro, cromo, níquel, cobalto, magnesio y/o boro.

La Publicación de Patente Japonesa No. 10-251020A describe un titanato de litio sustituido con metal, su producción y una batería de litio que utiliza el mismo. El titanato de litio sustituido con metal se representa por la fórmula $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Ti}_z\text{O}_4$, donde M es un metal divalente o de valencia superior y $0,5 \leq (x+y)/z \leq 2$. M es al menos un metal seleccionado del grupo constituido por Co, Ni, Mn, V, Fe, B, Al, Si, Zr, Sr y Mg.

La patente U.S. No. 6.103.419 por Saidi *et al.* describe un nuevo material de cátodo constituido por un óxido de circonio, titanio o hafnio litiado. El óxido tiene la fórmula Li_2MXO_4 , donde M es preferiblemente un metal de transición tal como Ni, Co, Fe, Mn, V, Cu o Cr, y X es circonio, titanio o hafnio. El material de cátodo proporciona un cátodo compuesto cuando se combina con un aglomerante polímero y carbono.

La tecnología del ión litio, y los compuestos que contienen litio asociados útiles como materiales activos de cátodo en tales baterías, han proporcionado a la industria la flexibilidad necesaria para diseñar pilas electroquímicas para una gran diversidad de usos tecnológicos. Sin embargo, la industria está buscando constantemente nuevos materiales a

ES 2 336 200 T3

fin de proporcionar una flexibilidad mayor aún en los parámetros de diseño, facilidad de construcción, y densidad de energía incrementada.

Fig. 1 es un patrón de difracción de rayos x de LiVTiO_4 fabricado a partir de carbonato de litio.

Fig. 2 es un patrón de difracción de rayos x de LiVTiO_4 fabricado a partir de hidróxido de litio.

Fig. 3 es un patrón de difracción de rayos x de LiCrTiO_4 sintetizado.

Fig. 4 es un patrón de difracción de rayos x de LiMnTiO_4 sintetizado.

Fig. 5 es un patrón de difracción de rayos x de LiFeTiO_4 sintetizado.

Fig. 6 es un patrón de difracción de rayos x de LiCoTiO_4 .

Fig. 7 es un dato de corriente constante de primer ciclo de LiVTiO_4 fabricado a partir de carbonato de litio.

Fig. 8 muestra datos de voltaje de electrodo para LiVTiO_4 fabricado a partir de carbonato de litio.

Fig. 9 muestra un dato de capacidad diferencial para LiVTiO_4 fabricado a partir de carbonato de litio.

Fig. 10 muestra un dato de corriente constante de primer ciclo de LiVTiO_4 fabricado a partir de hidróxido de litio.

Fig. 11 muestra datos de voltaje de electrodo para LiCrTiO_4 como cátodo.

Fig. 12 muestra datos de capacidad diferencial para LiCrTiO_4 como cátodo.

Fig. 13 muestra datos de voltaje de electrodo para LiCrTiO_4 como ánodo.

Fig. 14 muestra datos de capacidad diferencial para LiCrTiO_4 como ánodo.

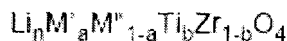
Sumario de la invención

La presente invención proporciona un material activo electroquímico que contiene un óxido litiado de circonio, titanio, o titanio/circonio mixtos. El óxido puede representarse por la fórmula $\text{LiM}'_a\text{M}''_{1-a}\text{XO}_4$, donde M' es un metal de transición o combinación de metales de transición, M'' es un metal que no es de transición, a es mayor que cero y menor que 1, y X es circonio, titanio, o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, M' es titanio, níquel, cobalto, hierro, manganeso, vanadio, cobre, cromo, molibdeno, niobio o combinaciones de los mismos. El material activo proporciona un electrodo compuesto útil cuando se combina con un aglomerante polímero y un material eléctricamente conductor. El material activo puede fabricarse en un cátodo para uso en una pila electroquímica secundaria. Pueden construirse baterías recargables por conexión de varias pilas electroquímicas de esta clase.

En otra realización, cada uno de los materiales puede utilizarse también como materiales de ánodo.

Descripción detallada de la invención

El material activo de la presente invención contiene un óxido de titanio o circonio litiado de fórmula general



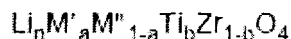
en donde M' representa un metal de transición o una mezcla de metales de transición, M'' representa un metal que no es de transición o una mezcla de metales que no son de transición, a es mayor que 0 y menor que 1, b es mayor que 0 y menor que 1, y n está comprendido entre aproximadamente 0,01 y 2. Cuando n es menor que 1,0, M' y M'' deben adoptar un estado de oxidación medio mayor que +3. Cuando n es mayor que 1,0, entonces M' y M'' deben tener un estado de oxidación medio menor que +3. Preferiblemente n es al menos 0,2, y más preferiblemente al menos 0,5. En una realización preferida, n es aproximadamente 1,0. El metal de transición comprende titanio, vanadio, manganeso, hierro, cromo, níquel, cobalto, molibdeno, niobio y combinaciones de los mismos. Cuando b es 1 (es decir, cuando los materiales activos son titanatos), M' comprende al menos vanadio. Cuando b es igual a cero, es decir, cuando los materiales activos comprenden circonatos, y M' es titanio, un material activo de la invención puede representarse por LiTiZrO_4 . El metal que no es de transición se selecciona de aluminio, boro, indio, galio, antimonio, bismuto, talio y combinaciones de los mismos.

ES 2 336 200 T3

El material activo puede mezclarse con un aglomerante polímero y un material eléctricamente conductor para formar un material de electrodo. El material de electrodo puede convertirse luego en un electrodo utilizando técnicas convencionales.

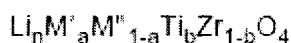
En una realización preferida, los materiales activos de la invención sirven como materiales activos de cátodo (electrodo positivo). El material activo de cátodo de la invención puede mezclarse o diluirse con otro material activo de cátodo, material eléctricamente conductor, electrólito sólido, o material inerte compatible. Un cátodo se fabrica fácilmente a partir de materiales activos de cátodo individuales o mixtos.

En un aspecto de la invención, los materiales activos contienen circonatos metálicos o titanatos y circonatos mixtos litiados de fórmula general



en donde a es mayor que cero y menor que 1, y b es menor que 1 y mayor que o igual a cero, n es de 0,01 a 2, M' representa un metal de transición o una mezcla de metales de transición, y M'' representa un metal que no es de transición o una mezcla de metales que no son de transición. Preferiblemente, n es al menos 0,2, y más preferiblemente al menos 0,5. En una realización preferida, n es aproximadamente 1,0. El metal de transición M' se selecciona del grupo constituido por titanio, vanadio, manganeso, hierro, cromo, níquel, cobalto, molibdeno, niobio, y combinaciones de los mismos. En una realización preferida, M' es al menos vanadio.

En otro aspecto adicional de la invención, se proporcionan materiales activos como ánodo o electrodo negativo que son titanatos y/o circonatos metálicos litiados representados por la fórmula general

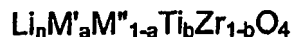


en donde n es de 0,01 a aproximadamente 2, a es mayor que cero y menor que 1, b es mayor que o igual a cero y menor que o igual a uno, M' es un metal de transición o mezcla de metales de transición, y M'' representa un metal +3 que no es de transición o mezcla de metales que no son de transición. M' comprende uno o más metales de transición seleccionados del grupo constituido por titanio, vanadio, manganeso, hierro, cromo, níquel, cobalto, molibdeno y niobio. En una realización preferida, M' es al menos cromo. Preferiblemente, n es al menos 0,2, y más preferiblemente al menos 0,5. En una realización preferida, n es aproximadamente 1,0.

Materiales activos que tienen las formas arriba indicadas se sintetizan convenientemente por realización de la reacción en estado sólido de materiales de partida que proporcionan los elementos metálicos y litio de los materiales activos. Por ejemplo, titanio y circonio se proporcionan convenientemente como los materiales de partida dióxido de titanio y dióxido de circonio, respectivamente. Cuando los metales M, M', y/o M'' se proporcionan como materiales de partida de tipo óxido, los materiales de partida pueden representarse por las fórmulas M_2O_3 , MO_2 , y M_2O_5 para metales en un estado de oxidación +3, +4 y +5 respectivamente. Es asimismo posible proporcionar los metales como hidróxidos de fórmula general $\text{M}(\text{OH})_3$, $\text{M}(\text{OH})_4$ y análogos para los metales de diferentes estados de oxidación. Una gran diversidad de materiales es adecuada como fuentes de materiales de partida de litio. Un material de partida de litio preferido es carbonato de litio.

La síntesis en estado sólido puede llevarse a cabo con o sin reducción. Cuando los materiales activos deben sintetizarse sin reducción, los materiales de partida se combinan simplemente en una relación estequiométrica y se calientan juntos para formar los materiales activos de la estequiometría deseada. Materiales activos que tienen una gama de valores n para el subíndice de litio pueden fabricarse proporcionando metales M o mezclas de metales M' y M'' en estados de oxidación medios comprendidos entre +2 (en cuyo caso n será 2,0 para el equilibrio de cargas), a +3 (en cuyo caso n será 1,0 para el equilibrio de cargas) hasta aproximadamente 3,9 (en cuyo caso n será 0,1) o incluso hasta 3,99 (para n = 0,01). Por ejemplo, el titanio o circonio puede proporcionarse en el estado de oxidación +4, mientras que los metales M y alternativamente M' o M'' se proporcionan en un estado de oxidación +3, por ejemplo como óxidos o hidróxidos, a fin de formar materiales activos en los que n es 1,0. Cuando la reacción en estado sólido se lleva a cabo en presencia de un agente reductor, es posible utilizar metales como materiales de partida que tengan inicialmente estados de oxidación más altos, y es posible incorporar litio a niveles no enteros entre aproximadamente 0,01 y 2 como anteriormente. Durante la reacción, el estado de oxidación del material de partida metálico se reduce. Como reactivo limitante pueden servir el agente reductor o el compuesto de litio. Sin embargo, cuando el agente reductor es limitante, el material activo comprenderá compuesto de litio sin reaccionar como impureza. Cuando el compuesto que contiene litio es limitante, el agente reductor se mantendrá en exceso después de la reacción. Agentes reductores utilizados comúnmente incluyen carbono elemental e hidrógeno gaseoso como se ilustra más adelante en los Ejemplos. En el caso de carbono como agente reductor, el exceso de carbono remanente no perjudica al material activo debido a que el carbono forma parte por sí mismo de los electrodos fabricados a partir de tales materiales activos. Cuando el

agente reductor es hidrógeno gaseoso, cualquier agente reductor en exceso no se incorpora en el material de partida debido a que el hidrógeno se volatiliza y puede retirarse. Por estas razones, se prefiere llevar a cabo las reacciones de reducción en estado sólido en las que el compuesto de litio es limitante en un sentido estequiométrico. Por selección de la cantidad de compuesto de litio como reactivo limitante, es posible preparar óxidos de titanio o circonio litiados de fórmula general



donde n está comprendido entre aproximadamente 0,01 y aproximadamente 2. Formalmente, el elemento titanio/circonio se encuentra en un estado de oxidación +4, mientras que el estado de oxidación de M' y M'' adoptará un estado de oxidación medio de +(4-n) para proporcionar el equilibrio de cargas en la fórmula.

Un método preferido de síntesis es una reducción carbotérmica en la que se utiliza carbono como agente reductor, como se ha expuesto anteriormente. El carbono reductor puede proporcionarse como carbono elemental, por ejemplo en la forma de grafito o negro de carbono. Alternativamente, el carbono reductor puede generarse *in situ* durante la reacción proporcionando el carbono reductor en la forma de un precursor que se descompone o carboniza para producir carbono durante la reacción. Precursores de este tipo incluyen, sin limitación, coques, almidón, aceites minerales, y glicerol y otros materiales orgánicos, así como polímeros orgánicos que pueden formar el material carbono *in situ* por calentamiento. En una realización preferida, la fuente del carbono reductor sufre carbonización o descomposición a una temperatura inferior a la cual reaccionan los otros materiales de partida.

Así pues, los titanatos/circonatos metálicos mixtos litiados de la invención se pueden preparar con un método de preparación carbotérmico utilizando como materiales de partida una fuente de litio, un compuesto o compuestos de titanio y/o circonio, y una fuente de metal. Ejemplos de fuentes de litio incluyen sin limitación acetato de litio, hidróxido de litio, nitrato de litio, oxalato de litio, óxido de litio, fosfato de litio, dihidrogeno-fosfato de litio y carbonato de litio, así como hidratos de los anteriores. También pueden utilizarse mezclas de las fuentes de litio. Ejemplos de fuentes metálicas incluyen, sin limitación, carbonatos, fosfatos, sulfatos, óxidos, hidróxidos, carboxilatos, acetatos, silicatos y otros compuestos de metales de transición y metales que no son de transición. Los metales que no son de transición incluyen boro, los metales de la serie de los lantánidos, y los metales alcalinotérreos, así como los elementos Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Se, Bi y Po. Pueden utilizarse mezclas de fuentes metálicas. Fuentes de metal preferidas incluyen los óxidos, dióxidos, trióxidos e hidróxidos arriba expuestos. En una realización preferida, la fuente de metal se selecciona de entre compuestos de los metales M' y M'' como se define en la fórmula anterior. Los compuestos de titanio y/o circonio pueden seleccionarse de una extensa gama de compuestos, que incluyen los arriba descritos para la fuente de metal, así como titanatos o circonatos tales como titanato de litio y circonato de litio. Compuestos preferidos de circonio y titanio incluyen dióxido de titanio, dióxido de circonio, y combinaciones de los mismos.

En el método de reducción carbotérmica, los materiales de partida se mezclan entre sí con carbono reductor, que se incluye en una cantidad suficiente para reducir un ión metálico de uno o más de los materiales de partida que contienen metal. Las condiciones carbotérmicas se ajustan a fin de asegurar que el ion metálico no sufra reducción total al estado elemental. Cantidades en exceso de uno o más materiales de partida distintos de carbono pueden utilizarse para mejorar la calidad del producto. Por ejemplo, puede utilizarse un exceso de 5% a 10%. El material de partida de carbono puede utilizarse también en exceso. Cuando el carbono se utiliza en exceso estequiométrico sobre el requerido para reaccionar como reductor con la fuente de molibdeno, una cantidad de carbono, que queda después de la reacción, funciona como constituyente conductor en la formulación final del electrodo. Esto se considera ventajoso por la razón adicional de que dicho carbono residual estará mezclado en general íntimamente con el material que constituye el producto activo. De acuerdo con ello, se prefiere un exceso de carbono para uso en el proceso, y puede estar presente en una cantidad en exceso estequiométrico de 100% o mayor. Se cree que el carbono presente durante la formación del compuesto está dispersado íntimamente en el precursor y el producto. Esto proporciona muchas ventajas, que incluyen la conductividad aumentada del producto. Se cree también que la presencia de partículas de carbono en los materiales de partida proporciona sitios de formación de núcleos para la producción de los cristales de producto.

Los materiales de partida se mezclan íntimamente y se hacen reaccionar luego juntos, iniciándose la reacción por medio de calor y conduciéndose preferiblemente en una atmósfera no oxidante inerte. Antes de la reacción de los compuestos, las partículas se mezclan o se entremezclan para formar una mixtura de polvos esencialmente homogénea de los precursores. En un aspecto, los polvos precursores se mezclan en seco utilizando un molino de bolas y medios de mezcladura, tales como óxido de circonio. A continuación, los polvos mixtos se prensan en pelets. En otro aspecto, los polvos precursores se mezclan con un aglomerante. El aglomerante se selecciona de modo que inhiba la reacción entre las partículas de los polvos. Por esta razón, los aglomerantes preferidos se descomponen o evaporan a una temperatura inferior a la temperatura de reacción. Ejemplos incluyen, sin limitación, aceites minerales, glicerol, y polímeros que se descomponen para formar un residuo de carbono antes que comience la reacción. En otro aspecto adicional, el entremezclado puede realizarse por formación de una mezcla húmeda utilizando un disolvente volátil y a continuación las partículas entremezcladas se prensan unas con otras en forma de pelet para proporcionar contacto grano a grano satisfactorio.

Aunque se desea que los compuestos precursores estén presentes en una proporción que dé la fórmula general indicada del producto, el compuesto de litio puede estar presente en una cantidad en exceso del orden de 5% en exceso de litio comparada con una mezcla estequiométrica de los precursores. Como se ha indicado anteriormente, el carbono puede estar presente en exceso estequiométrico de 100% o mayor. Cierta número de compuestos de litio están disponibles como precursores, tales como acetato de litio (LiOCOCH_3), hidróxido de litio, nitrato de litio (LiNO_3), oxalato de litio ($\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$), óxido de litio (Li_2O), fosfato de litio (Li_3PO_4), dihidrogenofosfato de litio (LiH_2PO_4), y carbonato de litio (Li_2CO_3). Fuentes de litio preferidas incluyen aquéllas que tienen un punto de fusión mayor que la temperatura de reacción. En tales casos, la fuente de litio tiende a descomponerse en presencia de los otros precursores y/o a reaccionar eficazmente con los otros precursores antes de la fusión. Por ejemplo, el carbonato de litio tiene un punto de fusión superior a 600°C y comúnmente reacciona con los otros precursores antes de la fusión.

El método de la invención es susceptible de conducirse como un proceso económico de base carbotérmica con una gran diversidad de precursores y a lo largo de un intervalo de temperatura relativamente amplio. La temperatura de reacción para la reducción depende de la termodinámica metal-óxido, por ejemplo, como se describe en los diagramas de Ellingham que muestran la relación ΔG (Cambio de Energía Libre de Gibbs) frente a T (temperatura). Como se ha descrito anteriormente, es deseable conducir la reacción a una temperatura en la cual el compuesto de litio reaccione antes de fundir. En general, la temperatura debería ser deseablemente del orden de 400°C o mayor, preferiblemente 450°C o mayor, y más preferiblemente 500°C o mayor. Se prefieren temperaturas más altas debido a que la reacción procederá por regla general normalmente a mayor velocidad a temperaturas más altas. Las diversas reacciones implican producción de CO o CO₂ como gas effluente. El equilibrio a temperatura más alta favorece la formación de CO.

Generalmente, las reacciones a temperaturas más altas producen effluente CO mientras que las temperaturas inferiores dan como resultado la formación de CO₂ a partir del material de partida carbono. A temperaturas más altas en las que se prefiere la formación de CO, la estequiometría requiere la utilización de más carbono que en el caso en que se produce CO₂. La reacción de C a CO₂ implica un aumento en el estado de oxidación del carbono de +4 (de 0 a 4) y la reacción de C a CO implica un aumento en el estado de oxidación del carbono de +2 (de estado de oxidación 0 a 2). En este caso, la temperatura más elevada hace referencia generalmente a un intervalo por encima de aproximadamente 650°C. Si bien no se cree que exista un límite teórico superior, se considera que no son necesarias temperaturas mayores que 1200°C. asimismo, para una reacción dada con una cantidad dada de carbono reductor, cuanto mayor es la temperatura tanto más intensas son las condiciones reductoras.

En un aspecto, el método de la invención utiliza las capacidades de reducción del carbono de manera controlada para formar productos deseados que tienen estructura y contenido de litio adecuados para materiales activos de los electrodos. El método de la invención hace posible fabricar productos que contienen litio, metal y oxígeno en un proceso económico y cómodo. La posibilidad de litiar los precursores, y cambiar el estado de oxidación de un metal sin causar abstracción de oxígeno a partir de un precursor es ventajosa. Las ventajas se consiguen al menos en parte por el hecho de que el reductor, carbono, tiene un óxido cuya energía libre de formación se hace más negativa a medida que aumenta la temperatura. Dicho óxido de carbono es más estable a temperatura elevada que a temperatura baja. Esta característica se utiliza para fabricar productos que tienen uno o más iones metálicos en un estado de oxidación reducido con relación al estado de oxidación del ión metálico precursor. El método utiliza una combinación eficaz de cantidad de carbono, tiempo y temperatura para fabricar nuevos productos y fabricar productos conocidos de un nuevo modo.

Volviendo de nuevo a la discusión de la temperatura, a aproximadamente 700°C tienen lugar ambas reacciones de carbono a monóxido de carbono y de carbono a dióxido de carbono. A una temperatura más próxima a 600°C, la reacción de C a CO₂ es la reacción dominante. A una temperatura más próxima a 800°C domina la reacción de C a CO. Dado que el efecto reductor de la reacción de C a CO₂ es mayor, el resultado es que se precisa menos carbono por unidad atómica de metal a reducir. En el caso del carbono a monóxido de carbono, cada unidad atómica de carbono se oxida desde el estado de oxidación fundamental cero a +2. Así, por cada unidad atómica de ión metálico (M) que se reduce en un solo estado de oxidación, se requiere media unidad atómica de carbono. En el caso de la reacción de carbono a dióxido de carbono, se requiere estequiométricamente un cuarto de unidad atómica de carbono por cada unidad atómica de ión metálico (M) que se reduce en un estado de oxidación, dado que el carbono pasa del estado de oxidación fundamental 0 a un estado de oxidación más 4. Estas mismas relaciones se aplican para cada uno de tales iones metálicos que se reducen y para cada unidad de reducción en el estado de oxidación deseado.

Se prefiere calentar los materiales de partida a una tasa de aumento de una fracción de un grado a 10°C por minuto y con preferencia aproximadamente 2°C por minuto. Una vez que se alcanza la temperatura de reacción deseada, las sustancias reaccionantes (materiales de partida) pueden mantenerse a la temperatura de reacción durante varias horas. Aunque la reacción puede llevarse a cabo en oxígeno o aire, el calentamiento se conduce preferiblemente en una atmósfera esencialmente no oxidante. Con preferencia, la atmósfera es esencialmente no oxidante a fin de no interferir con las reacciones de reducción que tienen lugar. Una atmósfera esencialmente no oxidante puede conseguirse, por ejemplo, mediante el uso de vacío o gases inertes tales como argón. Aunque puede estar presente cierta cantidad de gas oxidante (tal como oxígeno o aire), el mismo no debería encontrarse a una concentración tan alta que interfiera con la reducción carbotérmica o reduzca la calidad del producto de reacción. Se cree que cualquier gas oxidante presente tenderá a reaccionar con el carbono y reducirá la disponibilidad del carbono para participación en la reacción. En cierto grado, una contingencia de este tipo puede anticiparse y compensarse proporcionando un exceso apropiado de carbono como material de partida. Sin embargo, generalmente se prefiere llevar a cabo la reducción carbotérmica en una atmósfera que contenga la cantidad mínima de gas oxidante que sea factible en la práctica.

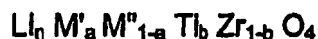
ES 2 336 200 T3

Ventajosamente, no se requiere una atmósfera reductora, aunque puede utilizarse la misma en caso deseado. Después de la reacción, los productos se enfrían preferiblemente desde la temperatura elevada a la temperatura ambiente (de la sala) (es decir, 10°C a 40°C). Deseablemente, el enfriamiento tiene lugar a una tasa similar a la tasa de aumento anterior, y preferiblemente un enfriamiento de 2°C/minuto. Se ha encontrado que dicha tasa de enfriamiento es adecuada para alcanzar la estructura deseada del producto final. Es también posible extinguir los productos a una tasa de enfriamiento del orden de aproximadamente 100°C/minuto. En algunos casos, puede preferirse dicho enfriamiento rápido (extinción).

La invención proporciona también pilas electroquímicas fabricadas a partir de electrodos que contienen los materiales activos arriba descritos. Una pila electroquímica contiene un ánodo y un cátodo. En una realización, las pilas electroquímicas incluyen un cátodo que contiene el material activo de la presente invención y un ánodo basado en intercalación, siendo tanto el ánodo como el cátodo capaces de incorporar de manera reversible, por intercalación u otro proceso de inserción, un ión de metal alcalino. Las pilas electroquímicas contienen también una composición de electrolito que, en una realización preferida, contiene una matriz polímera y una solución electrolítica. La solución electrolítica está constituida por un disolvente que es un electrolito orgánico y una sal de un metal alcalino. Cada electrodo tiene preferiblemente un colector de corriente.

Pueden fabricarse baterías recargables de la invención por interconexión de dos o más pilas electroquímicas de la invención en una disposición apropiada serie/paralelo para proporcionar el voltaje de operación requerido en los niveles normales.

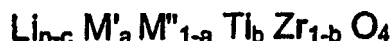
Las baterías de ión litio que contienen cátodos que tienen los materiales activos de la invención operan generalmente de acuerdo con principios conocidos. Una pila electroquímica se proporciona primeramente en estado descargado. En el estado descargado, el cátodo o electrodo positivo contiene un material activo basado en un compuesto de estructura general



en donde n es de aproximadamente 0,01 a 2, a es mayor que cero y menor que 1, y b es de 0 a 1. M' comprende uno o más metales de transición, seleccionados del grupo constituido por titanio, vanadio, manganeso, hierro, cromo, níquel, cobalto, molibdeno, y niobio, con la salvedad de que cuando b es 1, M' comprende al menos vanadio. M'' se selecciona del grupo constituido por aluminio, boro, indio, galio, antimonio, bismuto, talio, y combinaciones de los mismos.

El subíndice n representa el número de iones litio en el material activo de la invención. El mismo puede estar comprendido desde valores fraccionarios que son muy bajos, hasta valores mayores que 1 y tan altos como dos. El mismo puede tomar valores comprendidos entre los dos extremos de acuerdo con las propiedades deseadas, tales como capacidad teórica específica del material activo o la capacidad de descarga de la batería. El mismo es preferiblemente mayor que aproximadamente 0,5 y comúnmente será próximo a o igual a 1,0.

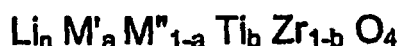
Después que se ha proporcionado la pila electroquímica como se ha indicado anteriormente en la condición descargada, se somete la pila a un paso de carga para producir una batería en una condición cargada o parcialmente cargada. La carga se realiza generalmente por aplicación de una fuerza electromotriz exterior a la pila a fin de causar la migración de los iones litio desde el cátodo al ánodo. El ánodo contiene un material de inserción o intercalación tal como carbono. La migración de los iones litio al ánodo da como resultado la inserción de litio en la red del material de inserción. Al mismo tiempo, se retira litio del cátodo, hasta que se ha retirado una cantidad c. Cuando está cargado, el ánodo contiene así material de inserción con átomos de litio insertados. Por ejemplo, cuando el material de inserción del ánodo es un material grafitico, los átomos de litio insertados forman una composición que puede representarse por la fórmula Li_mC_6 , donde m representa el contenido fraccionario de litio en el entorno del carbono. Correspondientemente, el cátodo en la batería cargada tiene un contenido de litio reducido. El material de cátodo puede representarse como



donde c representa una cantidad de iones litio retirada o que puede retirarse del cátodo durante el paso de carga. En este ejemplo, puede verse que el material del cátodo en las condiciones descargada y cargada puede representarse por la última fórmula anterior. En la condición descargada (primera), c es igual a 0. En la condición cargada o parcialmente cargada (segunda), c es mayor que 0. Se apreciará que en la fórmula anterior c alcanza un valor máximo característico del material en el momento en que la célula está totalmente cargada. En las etapas intermedias del proceso de carga, c adquiere un valor mayor que cero pero menor que su máximo.

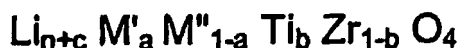
Después de la carga, la pila se somete a un proceso de descarga. Típicamente, se aplica una carga a un circuito que contiene la batería o pila, y se utiliza el flujo de corriente desde la batería o pila para realizar la carga. Durante la descarga, los iones litio migran al cátodo, junto con electrones (por el circuito externo) que causan la reducción del material catódico. Los iones litio se re-insertan en el cátodo. Generalmente, se observa una ineficiencia de la carga en el primer ciclo debido, según se cree, a la creación de una película de pasivación en el ánodo. En los ciclos subsiguientes con materiales de electrodo o cátodo de alta calidad, la cantidad de litio extraída durante la carga será aproximadamente la misma que la cantidad de litio re-insertada durante la descarga. Se prefieren generalmente las pilas que contienen tales material de alta calidad debido a que su reversibilidad conduce a una vida de ciclo más larga, con lo que la batería puede cargarse y recargarse varias veces.

Cuando el material activo de la invención se utiliza como material anódico, la operación de la batería es similar. Como anteriormente, la batería se prepara primeramente en condición descargada, conteniendo el ánodo material activo de fórmula



donde n, a, b, M', y M'' son como se define arriba. El material activo sirve como material de inserción de litio análogamente al ánodo de inserción carbonoso arriba descrito.

Después de la construcción, la batería se somete primeramente a un proceso de carga. Durante la carga, los iones litio del cátodo migran al ánodo, donde se insertan en el material activo anódico para formar un material que puede representarse por la fórmula



donde c representa la cantidad de litio insertada en el material activo del ánodo durante el paso de carga. Puede verse que el material anódico en los estados descargado y cargado se puede representar por la última fórmula anterior. En la primera condición (descargada), c es igual a 0. En la condición cargada (segunda), c es mayor que 0. Como anteriormente, c alcanza un máximo característico del material en el momento en el que la pila está totalmente cargada. En etapas de carga intermedias, c adquiere un valor mayor que 0 pero menor que su máximo.

Después de la carga, la pila se somete a un proceso de descarga, como anteriormente. Durante la descarga, los iones litio se reinsertan en el material catódico. Con materiales anódicos de alta calidad, la cantidad de litio insertada durante el paso de carga y la cantidad de litio extraída durante la descarga serán aproximadamente iguales, de tal manera que se forma una pila altamente reversible, que conduce a una larga vida de ciclo y re-cargabilidad en una batería, como se ha indicado arriba.

La reversibilidad de las pilas electroquímicas construidas con los materiales activos de la invención puede explicarse sobre una base química como se ha indicado arriba. A saber, en las pilas reversibles, teóricamente la cantidad de litio que se transporta entre el ánodo y el cátodo en los ciclos sucesivos de carga/descarga se mantiene relativamente constante. La extensión de la carga en la cantidad de litio transferida entre los electrodos a lo largo del tiempo puede observarse en medidas de disminución de la capacidad.

En las realizaciones preferidas, tanto el ánodo como el cátodo incluyen un colector de corriente que comprende, por ejemplo, una lámina delgada, una pantalla, una rejilla, metal expandido, tela tejida o no tejida, o alambre reticulado formado a partir de un material conductor de electrones tales como metal o aleaciones. Los colectores de corriente particularmente preferidos comprenden láminas metálicas o chapas perforadas. Con objeto de minimizar el peso de la pila electroquímica, se prefieren los colectores de corriente delgados. Cada colector de corriente está conectado también a una lengüeta colectora de corriente que se extiende desde el borde de colector de corriente. Las lengüetas anódicas pueden estar soldadas entre sí y conectadas a un conductor. Las lengüetas catódicas están soldadas similarmente y conectadas a un conductor. Las cargas externas pueden conectarse eléctricamente a los conductores. Los colectores de corriente y las lengüetas se describen en las patentes U.S. Núms. 4.925.752, 5.011.501, y 5.326.653, que se incorporan en esta memoria por referencia.

Además del ánodo y el cátodo, las pilas y baterías de la invención contienen una composición electrolítica. La composición electrolítica contiene por regla general desde aproximadamente 5 a aproximadamente 25%, con preferencia desde aproximadamente 10 a aproximadamente 20%, y de modo más preferible desde aproximadamente 10 a 15% de una sal inorgánica, estando basados los porcentajes en el peso total de la composición electrolítica. El porcentaje de sal depende del tipo de sal y el disolvente electrolítico empleado.

La sal iónica inorgánica de la composición electrolítica se refiere a cualquier sal adecuada en una composición electrolítica no acuosa. Ejemplos representativos de sales iónicas inorgánicas adecuadas son sales metálicas de anio-

nes menos móviles de bases débiles que tienen un radio aniónico grande. Ejemplos de tales aniones incluyen sin limitación, I^- , Br^- , SCN^- , ClO_4^- , BF_4^- , PF_6^- , AsF_6^- , CF_3COO^- , CF_3SO_3^- , $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$, y análogos. Ejemplos específicos de sales iónicas inorgánicas adecuadas incluyen, sin limitación, LiClO_4 , LiSCN , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , LiPF_6 , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$, NaSCN , y análogas. La sal iónica inorgánica contiene preferiblemente al menos un catión seleccionado del grupo constituido por Li, Na, Cs, Rb, Ag, Cu, Mg y K.

La composición electrolítica contiene además hasta aproximadamente 95% en peso de un disolvente basado en el peso total de la composición electrolítica. El disolvente de la composición electrolítica es generalmente un disolvente orgánico de peso molecular bajo añadido a la composición electrolítica que puede servir también para el propósito de solvatar la sal iónica inorgánica. El disolvente puede ser por regla general cualquier disolvente aprótico compatible, relativamente no volátil, y relativamente polar. Preferiblemente, los disolventes tienen puntos de ebullición mayores que aproximadamente 85°C para simplificar la fabricación y aumentar la vida del electrolito y la batería. Ejemplos típicos de disolventes adecuados incluyen carbonatos orgánicos así como otros disolventes tales como gammabutirolactona, triglima, tetraglima, dimetilsulfóxido, dioxolano, sulfolano, y mezclas de los mismos. Cuando se utilizan electrolitos basados en carbonato de propileno en una pila electrolítica con ánodos de grafito, puede añadirse en el electrolito un agente secuestrante, tal como un éter corona.

Carbonatos orgánicos adecuados son por regla general aquéllos que tienen no más de aproximadamente 12 átomos de carbono, y que no contienen grupo hidroxilo alguno. Preferiblemente, el carbonato orgánico es un carbonato alifático y más preferiblemente un carbonato alifático cíclico.

Carbonatos alifáticos cíclicos adecuados para uso en esta invención incluyen 1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de etileno); 4-metil-1,3-dioxolan-2-ona (carbonato de propileno); 4,5-dimetil-1,3-dioxolan-2-ona; 4-etil-1,3-dioxolan-2-ona; 4,4-dimetil-1,3-dioxolan-2-ona; 4-metil-5-etil-1,3-dioxolan-2-ona; 4,5-dietil-1,3-dioxolan-2-ona; 4,4-dietil-1,3-dioxolan-2-ona; 4,4-dimetil-1,3-dioxan-2-ona; 5,5-dimetil-1,3-dioxan-2-ona; 5-metil-1,3-dioxan-2-ona; 4-metil-1,3-dioxan-2-ona; 5,5-dietil-1,3-dioxan-2-ona; 4,6-dimetil-1,3-dioxan-2-one, y 4,4,6-trimetil-1,3-dioxolan-2-ona.

Carbonatos alifáticos lineales son también adecuados para uso en la invención. Ejemplos incluyen, sin limitación, carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de dipropilo (DPC), carbonato de dietilo (DEC), carbonato de metil-etilo (MEC), y análogos.

Varios de estos carbonatos alifáticos cíclicos y lineales están disponibles comercialmente, tales como carbonato de propileno, carbonato de etileno, y carbonato de dimetilo.

En una realización, la composición electrolítica contiene también desde aproximadamente 5 a aproximadamente 30% en peso, con preferencia desde aproximadamente 15 a aproximadamente 25% en peso de una matriz polímera sólida basado en el peso total de la composición electrolítica. En esta realización, las matrices polímeras sólidas adecuadas son bien conocidas en la técnica e incluyen polímeros inorgánicos, polímeros orgánicos, o una mezcla de polímeros orgánicos con materiales inorgánicos no polímeros. Materiales inorgánicos no polímeros adecuados incluyen, sin limitación, γ -alúmina (sic), óxido de plata, yoduro de litio, y análogos.

El ánodo de las pilas electroquímicas de la invención comprende típicamente un material anódico compatible que es cualquier material que se comporta como ánodo en una pila electrolítica sólida, tal como, en ciertos casos, los materiales activos anódicos negativos de la presente invención. Otros materiales anódicos compatibles son bien conocidos en la técnica e incluyen, sin limitación, litio, aleaciones de litio, tales como aleaciones de litio con aluminio, mercurio, manganeso, hierro, cinc, y ánodos basados en inserción o intercalación tales como los que emplean carbono, óxidos de wolframio, y análogos. Ánodos preferidos incluyen ánodos de inserción o intercalación de litio que emplean materiales carbonosos tales como grafito, coques, mesocarbonos, y análogos. Tales ánodos de carbono basados en inserción incluyen típicamente un aglomerante polímero que tiene un peso molecular de aproximadamente 1000-5.000.000, y opcionalmente, un plastificante extraíble adecuado para formar una composición porosa aglomerada. Ejemplos de aglomerantes polímeros adecuados incluyen, sin limitación, EPDM (etileno-propileno-diamina termonómero), PVDF (poli(difluoruro de vinilideno)), EAA (copolímero etileno-ácido acrílico), EVA (copolímero etileno-acetato de vinilo), copolímeros EAA/EVA, copolímeros fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno, y análogos.

El cátodo comprende típicamente un material catódico compatible que es cualquier material que se comporta como un polo positivo en una pila electrolítica. El cátodo de la presente invención incluye los óxidos de metales de transición circonio o titanio litiados de la presente invención, pero puede incluir también otros materiales catódicos. Dichos otros materiales catódicos pueden incluir, a modo de ejemplo, óxidos, sulfuros, y seleniuros de metales de transición, con inclusión de compuestos litiados de los mismos. Materiales representativos incluyen óxidos de cobalto, óxidos de manganeso, óxidos de molibdeno, óxidos de vanadio, sulfuros de titanio, molibdeno y niobio, los diversos óxidos de cromo, óxidos de cobre, óxidos de cobalto litiados, v.g. LiCoO_2 , y LiCoVO_4 , óxidos de manganeso litiados, v.g., LiMn_2O_4 , óxidos de níquel litiados, v.g. LiNiO_2 y LiNiVO_4 , y mezclas de los mismos. Mezclas de materiales catódicos activos de $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (espinela) se describen en la patente U.S. No. 5.429.890, que se incorpora en esta memoria. Las mezclas pueden incluir $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (espinela) y al menos un óxido metálico litiado seleccionado de Li_xNiO_2 y Li_xCoO_2 en donde $0 < x \leq 2$. Las mezclas pueden incluir también $\text{Li}_y\text{-}\alpha\text{-MnO}_2$ ($0 \leq y < 1$) que es $\text{Li}_y\text{NH}_4\text{Mn}_8\text{O}_{16}$ ($0 \leq y < 1$) que tiene una estructura de tipo holandita. Se prefiere $\text{Li}_y\text{-}\alpha\text{-MnO}_2$ donde $0 \leq y < 0,5$. Puede sintetizarse $\alpha\text{-MnO}_2$ por precipitación a partir de una reacción entre una solución de MnSO_4 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_2\text{O}_8$ como agente oxidante.

ES 2 336 200 T3

En una realización preferida, el material catódico compatible de la presente invención se mezcla con un aglomerante polímero tal como se ha descrito arriba con relación al ánodo.

El cátodo y el ánodo comprenden por regla general adicionalmente uno o más materiales eléctricamente conductores. Ejemplos de tales materiales incluyen, sin limitación, grafito, carbono pulverizado, níquel pulverizado, partículas metálicas, y polímeros conductores. Los polímeros conductores se caracterizan por una red conjugada de enlaces dobles. Ejemplos incluyen, sin limitación, polipirrol y poliacetileno.

La invención se ha descrito anteriormente con respecto a realizaciones particulares preferidas.

Los ejemplos 1 a 13 se dan para referencia y/o comparación exclusivamente.

Ejemplos

En esta sección se describirán métodos generales para la preparación de los diversos materiales activos de la invención. En algunos casos, los materiales preparados en los ejemplos se caracterizan adicionalmente por medios electroquímicos y otros. Los resultados de dicha caracterización se dan más adelante en las figuras y la discusión. Un Difractómetro de Rayos x Siemens D500 equipado con radiación CuK_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) se utilizó para los estudios de difracción de rayos x (XRD) de los materiales preparados.

Los ejemplos proporcionan esquemas de síntesis para la preparación de compuestos de la fórmula general



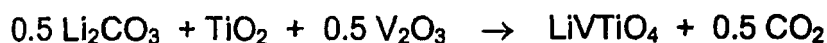
en donde M' representa un metal de transición, M'' representa un metal de valencia +3 que no es de transición, a y b son independientemente mayores que o iguales a 0 y menores que o iguales a 1. Es decir, en las realizaciones que se presentan como ejemplos más adelante, el litio está presente en los compuestos en una cantidad molar igual a la unidad. Debe entenderse que los materiales activos que tienen valores de contenido de litio distintos de la unidad pueden prepararse utilizando como materiales de partida cantidades relativamente mayores o menores de compuesto de litio.

Para ilustración, compuestos de estructura general $\text{Li}_n\text{M}'_a\text{M}''_{1-a}\text{Ti}_b\text{Zr}_{1-b}\text{O}_4$ pueden prepararse de acuerdo con los ejemplos utilizando como material de partida una cantidad de $0,5n \text{ Li}_2\text{CO}_3$ en lugar del 0,5 enumerado.

Ejemplo 1

Preparación de LiVTiO_4 a partir de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_3$

La reacción general puede resumirse:



0,5 g-mol de Li_2CO_3 es equivalente a 36,95 g

1,0 g-mol de TiO_2 es equivalente a 79,88 g

0,5 g-mol de V_2O_3 es equivalente a 74,94 g

Se utilizaron 1,740 g de Li_2CO_3 (Pacific Lithium Company), 3,760 g de TiO_2 (Aldrich Chemical) y 3,530 g de V_2O_3 (Alfa Aesar). Los precursores se premezclaron inicialmente utilizando un mortero con mano y la mezcla se peletizó a continuación. El pelet se transfirió después a un horno tubular de temperatura controlada equipado con una corriente de argón gaseoso. La muestra se calentó a una tasa de aumento de $2^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta una temperatura final de 900°C y se mantuvo a esta temperatura durante 8 horas. La muestra se enfrió luego a la temperatura ambiente, antes de ser retirada del horno tubular para análisis. La muestra pulverizada exhibía una uniformidad satisfactoria, era dura y tenía color gris con un brillo metálico negro.

La Figura 1 muestra el patrón de difracción de rayos x para esta muestra de LiVTiO_4 . Los datos son totalmente coherentes con los datos publicados de Arillo *et al.*, Solid State Ionics, volumen 107, página 307, publicado en 1998, para el LiFeTiO_4 de composición similar. En el material de Fe, los datos de difracción de rayos x son coherentes para una estructura cúbica de espinela con el grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$.

ES 2 336 200 T3

Ejemplo 2

Preparación de LiVTiO₄ a partir de LiOH.H₂O/TiO₂/V₂O₃

5 La reacción general puede resumirse:



10 1,0 g-mol de LiOH.H₂O es equivalente a 41,96 g

1,0 g-mol de TiO₂ es equivalente a 79,88 g

15 0,5 g-mol de V₂O₃ es equivalente a 74,94 g

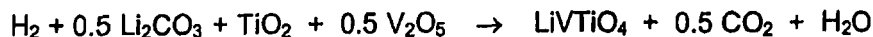
Se utilizaron 1,24 g de LiOH.H₂O (Aldrich Chemical), 2,35 g de TiO₂ (Aldrich Chemical) y 2,21 g de V₂O₃ (Alfa Aesar). Los precursores se premezclaron inicialmente utilizando un mortero con mano y la mezcla se convirtió luego en un pelet. El pelet se transfirió después a un horno tubular de temperatura controlada equipado con una corriente de argón gaseoso. La muestra se calentó a una tasa de aumento de 2°C/minuto hasta una temperatura final de 900°C y se mantuvo a esta temperatura durante 8 horas. La muestra se enfrió luego a temperatura ambiente, antes de ser retirada del horno tubular para su análisis. La muestra pulverizada exhibía una uniformidad razonable, era dura y tenía color negro.

25 La Figura 2 muestra el patrón de difracción de rayos x para esta muestra de LiVTiO₄. Los datos son totalmente coherentes con los datos publicados de Arillo *et al.* Solid State Ionics, 107, 307, (1998) para el LiFeTiO₄ de composición similar. En el material de Fe, los datos de difracción de rayos x son coherentes con una estructura cúbica de espinela que tiene el grupo espacial Fd3m.

30 Ejemplo 3

Preparación de LiVTiO₄ a partir de Li₂CO₃/TiO₂/V₂O₅ (en atmósfera reductora)

35 La reacción general, conducida en una atmósfera de hidrógeno fluyente, puede resumirse:



40 0,5 g-mol de Li₂CO₃ es equivalente a 36,95 g

1,0 g-mol de TiO₂ es equivalente a 79,88 g

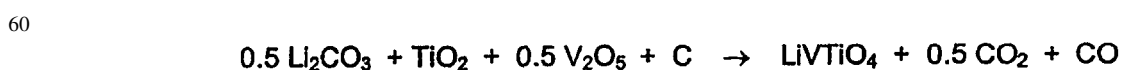
45 0,5 g-mol de V₂O₅ es equivalente a 90,94 g

Se utilizaron 1,74 g de Li₂CO₃ (Pacific Lithium Company), 3,76 g de TiO₂ (Aldrich Chemical) y 4,28 g de V₂O₅ (Alfa Aesar). Los precursores se purificaron inicialmente utilizando un mortero con mano y la muestra se redujo luego a un pélet. El pélet se transfirió después a un horno tubular de temperatura controlada equipado con una corriente de hidrógeno gaseoso. La muestra se calentó a una tasa de aumento de 2°C/minuto hasta una temperatura final de 900°C y se mantuvo a esta temperatura durante 8 horas. La muestra se enfrió luego a la temperatura ambiente, antes de ser retirada del horno tubular para análisis. La muestra pulverizada era blanda y tenía color negro.

55 Ejemplo 4

Preparación de LiVTiO₄ a partir de Li₂CO₃/TiO₂/V₂O₅ utilizando reducción carbotérmica

La reacción general, conducida en una atmósfera de gas inerte, puede resumirse:



0,5 g-mol de Li₂CO₃ es equivalente a 36,95 g

65 1,0 g-mol de TiO₂ es equivalente a 79,88 g

0,5 g-mol de V₂O₅ es equivalente a 90,94 g

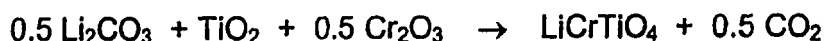
ES 2 336 200 T3

Los precursores se premezclan inicialmente, en las proporciones arriba indicadas, utilizando un mortero con mano, y se peletizan luego. El pelet se transfiere después a un horno tubular de temperatura controlada equipado con una corriente de atmósfera gaseosa inerte. La muestra se calienta después a una tasa apropiada hasta una temperatura final comprendida en el intervalo aproximado de 650-900°C. El intervalo de temperatura seleccionado supone un mecanismo de reducción carbotérmica $C \rightarrow CO$. La muestra se mantiene a esta temperatura durante un periodo suficientemente largo para asegurar una reacción completa. La muestra se enfría luego a la temperatura ambiente, antes de ser retirada del horno tubular para análisis.

10 Ejemplo 5

Preparación de $LiCrTiO_4$ a partir de $Li_2CO_3/TiO_2/Cr_2O_3$

La reacción general puede resumirse:



0,5 g-mol de Li_2CO_3 es equivalente a 36,95 g

1,0 g-mol de TiO_2 es equivalente a 79,88 g

0,5 g-mol de Cr_2O_3 es equivalente a 76,00 g

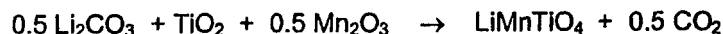
Se utilizaron 1,73 g de Li_2CO_3 (Pacific Lithium Company), 3,56 g de TiO_2 (Aldrich Chemical) y 3,74 g de Cr_2O_3 (Alfa Aesar). Los precursores se premezclaron inicialmente utilizando un mortero con mano y la mezcla se peletizó a continuación. El pelet se transfirió luego a un horno tubular de temperatura controlada equipado con un flujo de argón gaseoso. La muestra se calentó a una tasa de aumento de 2°C/minuto hasta una temperatura final de 900°C y se mantuvo a esta temperatura durante 8 horas. La muestra se enfrió luego a la temperatura ambiente, antes de ser retirada del horno tubular para análisis. La muestra pulverizada exhibía uniformidad satisfactoria, y tenía color amarillo/verde.

La Figura 3 muestra el patrón de difracción de rayos x para esta muestra de $LiCrTiO_4$. El refinamiento de la estructura proporcionó un grupo espacial cúbico $Fd\bar{2}m$, $a = 8,397 \text{ \AA}$ y un volumen de celdilla unitaria de $592,14 \text{ \AA}^3$. Los datos son totalmente coherentes con los datos publicados de Arillo *et al.*, Solid State Ionics, 107, 307, (1998) para el $LiFeTiO_4$ de composición similar. En el material de Fe, los datos de difracción de rayos x son coherentes para una estructura cúbica de espinela con el grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

Ejemplo 6

Preparación de $LiMnTiO_4$ a partir de $Li_2CO_3/TiO_2/Mn_2O_3$

La reacción general puede resumirse:



0,5 g-mol de Li_2CO_3 es equivalente a 36,95 g

1,0 g-mol de TiO_2 es equivalente a 79,88 g

0,5 g-mol de Mn_2O_3 es equivalente a 78,94 g

Se utilizaron 1,70 g de Li_2CO_3 (Pacific Lithium Company), 3,68 g de TiO_2 (Aldrich Chemical) y 3,63 g de Mn_2O_3 (Alfa Aesar). Los precursores se premezclaron inicialmente utilizando un mortero con mano y la mezcla se peletizó luego. El pelet se transfirió después a un horno tubular de temperatura controlada equipado con un flujo de argón gaseoso. La muestra se calentó a una tasa de aumento de 2°C/minuto hasta una temperatura final de 900°C y se mantuvo a esta temperatura durante 8 horas. La muestra se enfrió luego a la temperatura ambiente, antes de ser retirada del horno tubular para análisis. La muestra pulverizada exhibía una uniformidad satisfactoria, era semidura y tenía color negro/gris.

ES 2 336 200 T3

La figura 4 muestra el patrón de difracción de rayos x para esta muestra de LiMnTiO_4 . Los datos son totalmente coherentes con los datos publicados de Arillo *et al.* Solid State Ionics, 107, 307, (1998) para el LiFeTiO_4 de composición similar. En el material de Fe, los datos de difracción de rayos x son coherentes para una estructura cúbica de espinela con el grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$.

Ejemplo 7

Preparación de LiFeTiO_4 a partir de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$

La reacción general puede resumirse:



0,5 g-mol de Li_2CO_3 es equivalente a 36,95 g

1,0 g-mol de TiO_2 es equivalente a 79,88 g

0,5 g-mol de Fe_2O_3 es equivalente a 79,85 g

Se utilizaron 1,69 g de Li_2CO_3 (Pacific Lithium Company), 3,66 g de TiO_2 (Aldrich Chemical) y 3,66 g de Fe_2O_3 (Alfa Aesar). Los precursores se premezclaron inicialmente utilizando un mortero con mano y la mezcla se peletizó luego. El pelet se transfirió después a un horno tubular de temperatura controlada equipado con un flujo de argón gaseoso. La muestra se calentó a una tasa de aumento de $2^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta una temperatura final de 900°C y se mantuvo a esta temperatura durante 8 horas. La muestra se enfrió luego a la temperatura ambiente, antes de ser retirada del horno tubular para análisis. La muestra pulverizada exhibía una uniformidad satisfactoria, era muy dura y tenía color rojo ladrillo.

La Figura 5 muestra el patrón de difracción de rayos x para esta muestra de LiFeTiO_4 . El refinamiento de la estructura da el grupo espacial cúbico $\text{Fd}3\text{m}$, $a = 8,432 \text{ \AA}$ y un volumen de celdilla unitaria de $581,96 \text{ \AA}^3$. Éste es isoestructural con los datos publicados de Arillo *et al.* Solid State Ionics, 107, 307, (1998) para su propia preparación del material LiFeTiO_4 .

Ejemplo 8

Preparación de LiCoTiO_4 a partir de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2$

La reacción general puede resumirse:



1,0 g-mol de LiCoO_2 es equivalente a 97,87 g

1,0 g-mol de TiO_2 es equivalente a 79,88 g

Se utilizaron 4,40 g de LiCoO_2 (Sherrett-Westaim Company) y 3,60 g de TiO_2 (Aldrich Chemical). Los precursores se premezclaron inicialmente utilizando un mortero con mano y la mezcla se peletizó a continuación. El pelet se transfirió después a un horno tubular de temperatura controlada equipado con un flujo de argón gaseoso. La muestra se calentó a una tasa de aumento de $2^\circ\text{C}/\text{minuto}$ hasta una temperatura final de 900°C y se mantuvo a esta temperatura durante 8 horas. La muestra se enfrió luego a la temperatura ambiente, antes de ser retirada del horno tubular para análisis. La muestra pulverizada exhibía uniformidad satisfactoria, era muy dura y tenía color azul turquesa-verde.

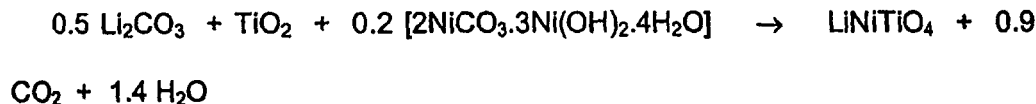
La Figura 6 muestra el patrón de difracción de rayos x para esta muestra de LiCoTiO_4 . Los datos son totalmente coherentes con los datos publicados de Arillo *et al.* Solid State Ionics, 107, 307, (1998) para el LiFeTiO_4 de composición similar. En el material de Fe, los datos de difracción de rayos x son coherentes para una estructura cúbica de espinela con el grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$.

ES 2 336 200 T3

Ejemplo 9

Preparación de LiNiTiO₄ a partir de Li₂CO₃/TiO₂/2NiCO₃·3Ni(OH)₂·4H₂O

5 La reacción general puede resumirse:



0,5 g-mol de Li₂CO₃ es equivalente a 36,95 g

15 1,0 g-mol de TiO₂ es equivalente a 79,88 g

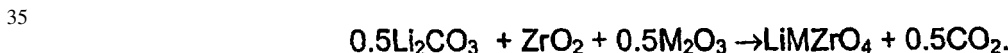
0,2 g-mol de 2NiCO₃·3Ni(OH)₂·4H₂O es equivalente a 117,5 g.

20 Se utilizaron 2,08 g de Li₂CO₃ (Pacific Lithium Company), 4,49 g de TiO₂ (Aldrich Chemical) y 6,63 g de 2NiCO₃·3Ni(OH)₂·4H₂O (Aldrich Chemical). Los precursores se premezclaron inicialmente utilizando un mortero con mano y la mezcla se peletizó a continuación. El pelet se transfirió después a un horno tubular de temperatura controlada equipado con un flujo de oxígeno gaseoso. La muestra se calentó a una tasa de aumento de 2°C/minuto hasta una temperatura final de 850°C y se mantuvo a esta temperatura durante 8 horas. La muestra se enfrió luego a la temperatura ambiente, antes de ser retirada del horno tubular para análisis. La muestra pulverizada exhibía una uniformidad razonable, era blanda y tenía color fundamentalmente amarillo.

Ejemplo 10

30 *Preparación de LiMZrO₄ a partir de Li₂CO₃/ZrO₂/M₂O₃*

La reacción general puede resumirse:



0,5 g-mol de Li₂CO₃ es equivalente a 36,95 g

40 1,0 g-mol de ZrO₂ es equivalente a 123,22 g

0,5 g-mol de Mn₂O₃ varía de acuerdo con M.

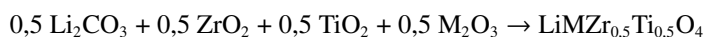
45 La reacción se lleva a cabo de acuerdo con las condiciones del Ejemplo 1. Preferiblemente, la temperatura de reacción es superior a 1000°C para hacer reaccionar el ZrO₂.

Ejemplo 11

Preparación de LiMZr_{1-x}Ti_xO₄ a partir de Li₂CO₃/TiO₂/ZrO₂/M₂O₃

El esquema general es 0,5 Li₂CO₃ + (1-x) ZrO₂ + xTiO₂ + 0,5 M₂O₃ → LiMZr_{1-x}Ti_xO₄

55 La reacción para x = 0,5 puede resumirse:



60 0,5 g-mol de Li₂CO₃ es equivalente a 36,95 g

0,5 g-mol de ZrO₂ es equivalente a 61,61 g

65 0,5 g-mol de TiO₂ es equivalente a 39,94 g

0,5 g-mol de Mn₂O₃ varía de acuerdo con M.

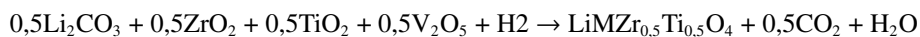
ES 2 336 200 T3

La reacción se lleva a cabo de acuerdo con las condiciones del Ejemplo 1. Preferiblemente, la temperatura de reacción es superior a 1000°C para hacer reaccionar el ZrO₂.

5 Ejemplo 12

Preparación de LiMZr_{1-x}Ti_xO₄ utilizando hidrógeno

La reacción general para x = 0,5 y para M = vanadio puede resumirse:



0,5 g-mol de Li₂CO₃ = 36,95 g

0,5 g-mol de ZrO₂ = 61,61 g

0,5 g-mol de TiO₂ = 39,94 g

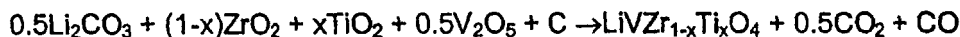
0,5 g-mol de V₂O₅ = 90,94 g

La reacción se lleva a cabo de acuerdo con el Ejemplo 3. Preferiblemente, la temperatura de reacción es superior a 1000°C para hacer reaccionar el ZrO₂.

Ejemplo 13

Preparación de LiMZr_{1-x}Ti_xO₄ por reducción carbotérmica

La reacción general para el caso en que M es vanadio puede resumirse:



Para x = 0,5:

0,5 g-mol de Li₂CO₃ = 36,95 g

0,5 g-mol de ZrO₂ = 61,61 g

0,5 g-mol de TiO₂ = 39,94 g

0,5 g-mol de V₂O₅ = 90,94 g

1,0 g-mol de carbono = 12,00 g

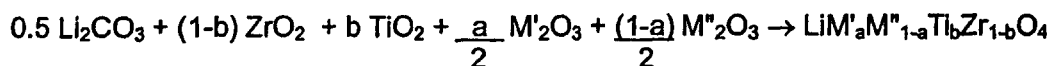
La reacción se lleva a cabo de acuerdo con el Ejemplo 4. Supone el esquema de reacción C→CO para reducción carbotérmica. Puede utilizarse exceso de carbono, por ejemplo hasta 100% en peso de exceso. Preferiblemente, la temperatura de reacción está comprendida en el intervalo de 700-1050°C.

55 Ejemplo 14

Preparación de LiM'_aM''_{1-a}Ti_bZr_{1-b}O₄

Ejemplos de metales que no son de transición: B, Al, Ga e In, todos los cuales están disponibles normalmente como óxidos M''₂O₃, v.g. Al(OH)₃, Ga(OH)₃, In(OH)₃ (sic). Los mismos están disponibles también como hidróxidos M''(OH)₃, v.g., Al(OH)₃, Ga(OH)₃ e In(OH)₃.

El esquema general de reacción es:



La reacción requiere:

0,5 g-mol de Li_2CO_3

(1-b) g-mol de ZrO_2

(b) g-mol de TiO_2

a/2 g-mol de $\text{M}'_2\text{O}_3$

(1-a)/2 g-mol de $\text{M}''_2\text{O}_3$

La reacción se lleva a cabo como en el Ejemplo 1. Puede ser necesaria una temperatura superior a 1000°C para hacer reaccionar el ZrO_2 .

Caracterización Electroquímica de los Materiales Activos

Para propósitos de evaluación electroquímica, los materiales activos se ciclaron contra un contraelectrodo de litio metálico. Los materiales activos se utilizaron para formular el electrodo positivo. El electrodo se fabricó por colada en disolvente de una pasta de material activo, carbono conductor, aglomerante y disolvente. El carbono conductor utilizado era Super P (MMM Carbon). Se utilizó Kynar® Flex 2801 como el aglomerante y se utilizó acetona de grado electrónico como el disolvente. El pasta se coló sobre vidrio y se formó una película de electrodo independiente cuando se evaporó el disolvente. Las proporciones son como sigue, expresadas en peso: 80% material activo; 8% carbono Super P; y 12% del aglomerante Kynar.

Para todas las medidas electroquímicas, el electrolito líquido era carbonato de etileno/carbonato de dimetilo, EC/DMC (2:1 en peso) y LiPF_6 1 M. Éste se utilizó en asociación con un filtro de Fibra de Vidrio para formar el separador ánodo-cátodo. Se llevaron a cabo tests electroquímicos de rutina en un ciclador comercial de baterías utilizando ciclos de corriente constante entre límites de voltaje preajustados. Los datos electroquímicos de alta resolución se recogieron utilizando la técnica de Espectroscopia Electroquímica de Voltaje (EVS). Dicho método es conocido en la técnica como se describe en Synth. Met. D217 (1989); Synth. Met. 32, 43 (1989); J. Power Sources, 52, 185 (1994); y Electrochimica Acta 40, 1603 (1995).

Caracterización Electroquímica de LiVTiO_4

La Figura 7 (pila #908086) muestra los datos del primer ciclo a corriente constante del material LiVTiO_4 fabricado a partir de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$. Los datos se recogieron utilizando un contraelectrodo de litio metálico a $0,2 \text{ mA/cm}^2$ entre 2,00 y 4,00 V, y están basados en 27,2 mg del material activo LiVTiO_4 en el electrodo positivo. El test se lleva a cabo a 23°C . El voltaje en circuito abierto (OCV) medido inicialmente era aproximadamente 2,70 V frente a Li. El litio se extrae del LiVTiO_4 durante la carga de la pila. Una carga equivalente a una capacidad específica del material de 84 mAh/g se extrae de la pila. La capacidad teórica específica para LiVTiO_4 (suponiendo que se extrae todo el litio) es 158 mAh/g. Por consiguiente, el material activo del electrodo positivo corresponde a $\text{Li}_{1-x}\text{VTiO}_4$ donde x es igual a aproximadamente 0,53, cuando el material activo se carga a aproximadamente 4,00 V frente a Li. Cuando la pila se descarga a aproximadamente 2,00 V, se reinserta una cantidad de litio en el $\text{Li}_{1-x}\text{VTiO}_4$. El proceso de reinsertión corresponde a aproximadamente 87 mAh/g, lo que indica una reversibilidad satisfactoria del material LiVTiO_4 . A 2,00 V, el material positivo activo corresponde a aproximadamente $\text{Li}_{1,02}\text{VTiO}_4$. La naturaleza generalmente simétrica de las curvas carga-descarga indica adicionalmente la satisfactoria reversibilidad del sistema.

El material LiVTiO_4 fabricado a partir de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$ se sometió ulteriormente a tests electroquímicos de alta resolución utilizando la técnica de Espectroscopia Electroquímica de Voltaje (EVS). La Figura 8 muestra los datos de voltaje del electrodo frente a capacidad específica para este material cuando se sometió a ciclos entre límites de voltaje de 2,40 y 3,40 V. El peso del material activo era 35,3 mg y el test se realizó a 23°C . Una carga equivalente a una capacidad específica del material de 82 mAh/g se extrae de la pila. Por tanto, cuando está totalmente cargado, el material activo del electrodo positivo, representado por $\text{Li}_{1-x}\text{VTiO}_4$, corresponde a $\text{Li}_{0,48}\text{VTiO}_4$. El proceso de reinsertión corresponde a aproximadamente 78 mAh/g, lo que indica una reversibilidad satisfactoria del material LiVTiO_4 . La capacidad correspondiente al proceso de extracción de litio es esencialmente la misma que la capacidad correspondiente al proceso de inserción de litio subsiguiente. Por tanto, no existe esencialmente pérdida alguna de capacidad. La Figura 9, datos de capacidad diferencial, indica también una reversibilidad satisfactoria. La naturaleza simétrica de los picos indica la buena reversibilidad electroquímica. Adicionalmente, existe una baja separación de picos (carga/descarga) y una buena correspondencia entre el pico ancho por encima y por debajo el eje cero. No existe esencialmente pico alguno que pueda relacionarse con reacciones irreversibles. Globalmente, este test EVS demuestra que el procedimiento preparativo utilizado para fabricar este material produce un material de electrodo de alta calidad.

La Figura 10 (pila #908087) muestra los datos del primer ciclo a corriente constante del material LiVTiO_4 fabricado a partir de $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}/\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$. Los datos se recogieron utilizando un contraelectrodo de litio metálico a $0,2 \text{ mA/cm}^2$

entre 2,00 y 4,00 V y están basados en 22,6 mg del material activo LiVTiO_4 en el electrodo positivo. El test se realizó a 23°C. El voltaje inicial (OCV) medido en circuito abierto era aproximadamente 2,80 V frente a Li. El litio es extraído del LiVTiO_4 durante la carga de la pila. Una carga equivalente a una capacidad específica del material de 80 mAh/g se extrae de la pila. La capacidad teórica específica para LiVTiO_4 (suponiendo que todo el litio es extraído) es 158 mAh/g. Por consiguiente, el material activo del electrodo positivo corresponde a $\text{Li}_{1-x}\text{VTiO}_4$ donde x es igual a aproximadamente 0,51, cuando el material activo se carga a aproximadamente 4,00 V frente a Li. Cuando la pila se descarga a aproximadamente 2,00 V, se reinserta una cantidad de litio en el $\text{Li}_{1-x}\text{VTiO}_4$. El proceso de reinsertión corresponde a aproximadamente 79 mAh/g, lo que indica una reversibilidad excelente del material LiVTiO_4 . A 2,00 V, el material positivo activo corresponde a aproximadamente $\text{Li}_{1,00}\text{VTiO}_4$. La naturaleza generalmente simétrica de las curvas carga-descarga indica adicionalmente la buena reversibilidad del sistema. Los datos recogidos a partir de este material son totalmente coherentes con los datos equivalentes recogidos - arriba indicados - para el LiVTiO_4 fabricado por la ruta $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_3$.

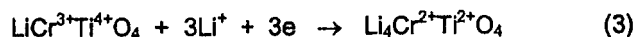
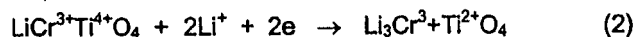
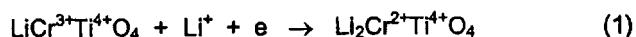
Se ha indicado anteriormente que alrededor del 50% del litio disponible se extrae de la estructura de LiVTiO_4 . Sin quedar ligados a la teoría, es probable que la estructura de todos los materiales de LiVTiO_4 pueda caracterizarse como estructura cúbica de espinela con el grupo espacial $\text{Fd}3\text{m}$. La estructura cúbica de espinela, $\text{A}[\text{B}_2]\text{O}_4$ se caracteriza por iones de oxígeno cúbicos estrechamente compactados que ocupan los sitios 32e, los cationes A localizados en los sitios tetraédricos 8a y los cationes B localizados en los sitios octaédricos 16d. Esta es la misma estructura que la espinela litiada de manganeso LiMn_2O_4 , el material activo catódico bien conocido utilizado en aplicaciones comerciales de iones litio. En la espinela estequiométrica LiMn_2O_4 , en la cual los cationes del metal alcalino están localizados todos ellos en los sitios tetraédricos 8a y los cationes Mn ocupan los sitios octaédricos 16c, es posible extraer prácticamente la totalidad del litio de la estructura. En el documento publicado por Arillo *et al.* se consigna que en la estructura LiFeTiO_4 existe una situación diferente en la cual hay una distribución de cationes de metal alcalino a la vez en los sitios 8a y 16c. Por tanto, sólo aproximadamente el 50% de los cationes litio están localizados realmente en los sitios tetraédricos 8a, estando localizados los cationes litio restantes en los sitios octaédricos. Esto sugiere que sólo aproximadamente la mitad de los iones litio estarán disponibles para extracción y por tanto sólo el 50% de la capacidad teórica específica se realizaría durante la operación. Esto está próximo a lo que se observa experimentalmente en este trabajo.

Caracterización Electroquímica de LiCrTiO_4

El material LiCrTiO_4 fabricado a partir de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$ se testó utilizando la técnica de Espectroscopia Electroquímica de Voltaje (EVS). La Figura 11 muestra los datos de voltaje de electrodo frente a capacidad específica para este material cuando se sometió a ciclos entre los límites de voltaje de 3,40 y 4,80 V. El peso del material activo era 11,1 mg y se lleva a cabo a 23°C. Se extrae de la pila una carga equivalente a una capacidad específica del material de 37 mAh/g. El proceso de reinsertión corresponde a aproximadamente 13 mAh/g, indicando una pérdida de capacidad irreversible relativamente alta para el ciclo EVS. Teniendo en cuenta el voltaje de operación extremadamente alto para este material - aproximadamente 4,6 V frente a Li - el nivel de irreversibilidad no es sorprendente. Para tales potenciales de operación extremos, es bien conocido que el sistema electroquímico se volverá muy inestable. Es de esperar que tengan lugar varias reacciones irreversibles, tales como electrólisis del disolvente electrolítico, descomposición del aglomerante del electrodo, y degradación del colector de corriente en el electrodo positivo. Estos factores afectarán desfavorablemente a los resultados experimentales. Es particularmente interesante el hecho de que existe todavía una actividad importante del electrodo (reversible) a dichos potenciales altos. De hecho, es probable que en un sistema electrolítico más estable pudiera alcanzarse una capacidad específica significativamente mayor. Existen muy pocos materiales de inserción conocidos que puedan operar en tales condiciones oxidantes como las que se muestran aquí para el LiCrTiO_4 .

La Figura 12, datos de capacidad diferencial, indica también la actividad de inserción del material LiCrTiO_4 . La inspección detallada de esta figura muestra las reacciones de inserción reversibles a resolver - parte del pico de carga ancho por encima del eje x es claramente reversible durante el proceso de inserción que se muestra bajo el eje x. Sin embargo, como era de esperar por la alta pérdida irreversible de capacidad descrita en la Figura 10, existen claramente otras reacciones no reversibles que tienen lugar también durante el ciclo.

En experimentos separados, se probaron las propiedades de descarga o de inserción de litio del material LiCrTiO_4 tal como se fabricó. Tales medidas son útiles en la determinación del comportamiento de inserción a bajo voltaje de los materiales a fin de evaluar estos compuestos como materiales potenciales negativos (de ánodo) para pilas iónicas de litio. En dichas pruebas del material LiCrTiO_4 , pueden proponerse tres reacciones de reducción posibles:



ES 2 336 200 T3

Basándose en un peso molecular de 170,8 para LiCrTiO_4 , pueden calcularse capacidades específicas aproximadas de 157 mAh/g, 314 mAh/g y 471 mAh/g para las reacciones (1), (2) y (3), respectivamente.

5 Las propiedades de ánodo del material LiCrTiO_4 se probaron utilizando el método EVS. La Figura 13 muestra los
datos de voltaje del electrodo frente a capacidad específica para el material LiCrTiO_4 cuando se sometió a ciclos entre
los límites de voltaje de 2,00 y 1,00 V. El peso del material activo era 22,2 mg y el test se lleva a cabo a 23°C. Durante
el proceso de descarga, el material activo puede representarse como $\text{Li}_{1-x}\text{CrTiO}_4$, indicando la cantidad creciente de Li
en la estructura. El material muestra una meseta de voltaje plana a aproximadamente 1,5 V frente a Li, lo que indica la
10 inserción de litio en la estructura. El proceso de descarga es equivalente a una capacidad específica aproximada de 103
mAh/g y, basándose en su peso molecular, la estequiometría del material activo cuando se descarga a 1,00 V, puede
estimarse como $\text{Li}_{1,66}\text{CrTiO}_4$. Cuando se carga subsiguientemente a 2,00 V, se extrae de la pila una carga equivalente
a una capacidad específica del material de 94 mAh/g, indicando la excelente reversibilidad del material LiCrTiO_4 .
En el estado totalmente cargado, el material activo corresponde a aproximadamente $\text{Li}_{1,06}\text{CrTiO}_4$. La naturaleza ge-
15 neralmente simétrica de la curva carga-descarga, y la pequeña diferencia de voltaje, indican adicionalmente la buena
reversibilidad del sistema.

La Figura 14, datos de capacidad diferencial, indica una reversibilidad excelente. La naturaleza simétrica de los
picos indica una buena reversibilidad electroquímica; existe muy poca separación de picos (descarga/carga) y una
buena correspondencia entre los picos por encima y por debajo del eje cero. No existe esencialmente pico alguno que
20 pueda relacionarse con reacciones irreversibles, dado que el pico por encima del eje (carga de la pila) tiene un pico
correspondiente por debajo del eje (descarga de la pila). Estos datos demuestran que el procedimiento preparativo
utilizado para fabricar este material produce un material de electrodo de alta calidad.

25

30

35

40

45

50

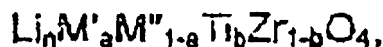
55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Una composición representada por la fórmula general



en donde:

n es de aproximadamente 0,01 a 2,

a es mayor que cero y menor que 1,

b es mayor que o igual a cero y menor que o igual a 1,

M' comprende uno o más metales de transición seleccionados del grupo constituido por titanio, vanadio, manganeso, hierro, cromo, níquel, cobalto, molibdeno, niobio, y combinaciones de los mismos, con la salvedad de que cuando b es 1, M' comprende al menos vanadio, y

M'' se selecciona del grupo constituido por aluminio, boro, indio, galio, antimonio, bismuto, talio, y combinaciones de los mismos.

2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde n es 1.

3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde b es menor que 1 y mayor que o igual a cero.

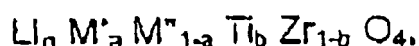
4. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde b es 1, y M' comprende vanadio.

5. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, en donde b es 0.

6. Un electrodo que comprende un aglomerante polímero, un material eléctricamente conductor, y una composición de electrodo de acuerdo con la reivindicación 1.

7. El electrodo de la reivindicación 6, en donde el material eléctricamente conductor comprende carbono.

8. Una pila electroquímica que comprende un cátodo, un ánodo, y un electrolito, en donde el cátodo en una primera condición comprende un material activo representado por la fórmula general



en donde

n es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2,

a es mayor que 0 y menor que 1,

b es mayor que o igual a 0 y menor que o igual a 1,

M' comprende uno o más metales de transición seleccionados del grupo constituido por titanio, vanadio, manganeso, hierro, cromo, níquel, cobalto, molibdeno, niobio, y combinaciones de los mismos, con la salvedad de que cuando b es 1, M' comprende al menos vanadio, y

M'' se selecciona del grupo constituido por aluminio, boro, indio, galio, antimonio, bismuto, talio, y combinaciones de los mismos.

9. Una pila electroquímica de acuerdo con la reivindicación 8, en donde n es 1.

10. Una pila electroquímica de acuerdo con la reivindicación 8, en donde M' comprende al menos vanadio.

11. Una pila electroquímica de acuerdo con la reivindicación 8, en donde b es menor que 1 y mayor que o igual a cero.

ES 2 336 200 T3

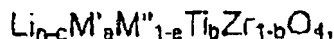
12. Una pila electroquímica de acuerdo con la reivindicación 8, en donde b es 1, y M' comprende vanadio.

13. Una pila electroquímica de acuerdo con la reivindicación 8, en donde b es cero.

5

14. Una pila electroquímica de acuerdo con la reivindicación 8, en donde el cátodo comprende un material activo representado por la fórmula

10



en donde, en una primera condición, c es cero, y en una segunda condición c es mayor que cero.

15

15. Una pila electroquímica de acuerdo con la reivindicación 15, en donde la primera condición corresponde a un estado descargado y la segunda condición corresponde a un estado cargado o parcialmente cargado.

20

16. Un método para sintetizar compuestos metálicos mezclados con litio, que comprende el paso de hacer reaccionar juntos como materiales de partida

una fuente de litio,

25

una fuente metálica que tiene un metal en un estado de oxidación medio inicial, y un compuesto de titanio, un compuesto de circonio, o una mezcla de un compuesto de titanio y un compuesto de circonio;

en presencia de un agente reductor, en donde el metal de la fuente metálica se reduce durante la reacción a un estado de oxidación final menor que el estado de oxidación medio inicial; y

30

en donde el producto de reacción está representado

por la fórmula general

35



en donde:

40

n es de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2,

a es mayor que cero y menor que 1,

45

b es mayor que o igual a cero y menor que o igual a 1,

M' comprende uno o más metales de transición seleccionados del grupo constituido por titanio, vanadio, manganeso, hierro, cromo, níquel, cobalto, molibdeno, niobio, y combinaciones de los mismos, con la salvedad de que cuando b es 1, M' comprende al menos vanadio, y

50

M'' se selecciona del grupo constituido por aluminio, boro, indio, galio, antimonio, bismuto, talio, y combinaciones de los mismos.

55

17. Un método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde el agente reductor comprende carbono elemental.

18. Un método de acuerdo con la reivindicación 17, en donde el carbono reductor se genera *in situ* por descomposición de un material orgánico.

60

19. El método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde la fuente metálica comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo constituido por compuestos de vanadio, manganeso, hierro, cromo, níquel, cobalto, molibdeno, y niobio.

65

20. Un método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde la fuente de litio se selecciona del grupo constituido por acetato de litio, hidróxido de litio, nitrato de litio, oxalato de litio, óxido de litio, fosfato de litio, dihidrogenofosfato de litio, y carbonato de litio.

ES 2 336 200 T3

21. Un método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde la fuente de litio comprende carbonato de litio.

22. Un método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde la fuente metálica comprende un óxido, hidróxido, fosfato, hidrogenofosfato, dihidrogenofosfato, nitrato, acetato u oxalato de metal de transición.

23. Un método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde la fuente metálica comprende un óxido o hidróxido de metal de transición.

24. Un método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde los materiales de partida comprenden un compuesto de titanio.

25. Un método de acuerdo con la reivindicación 24, en donde el compuesto de titanio comprende dióxido de titanio.

26. Un método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde los materiales de partida comprenden un compuesto de circonio.

27. Un método de acuerdo con la reivindicación 26, en donde el compuesto de circonio comprende dióxido de circonio.

28. Un método de acuerdo con la reivindicación 17, en donde el estado de oxidación final es +3.

29. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, en donde el paso de reacción comprende los pasos de

proporcionar los materiales de partida en forma de polvos;

mezclar entre sí los materiales de partida pulverizados;

calentar la mezcla de materiales pulverizados.

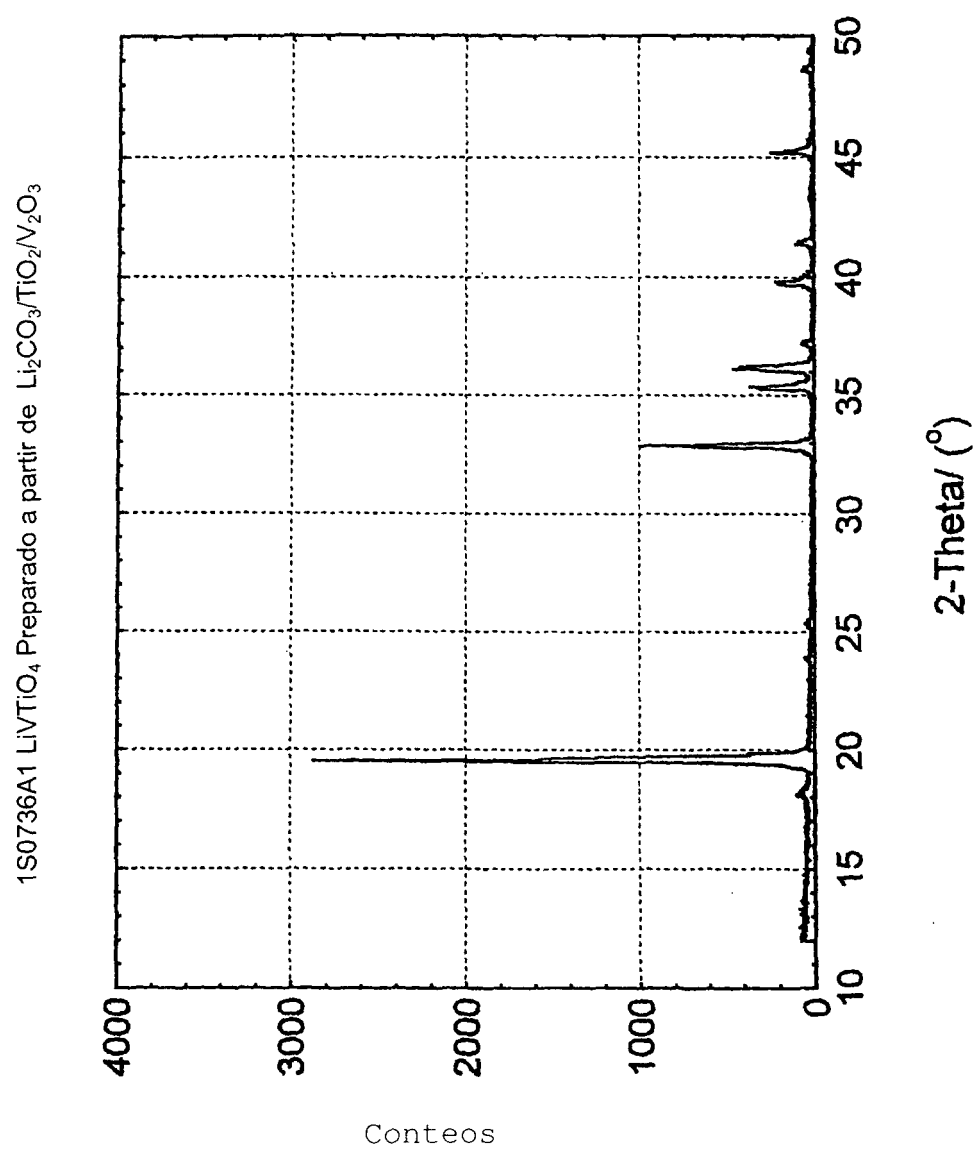


FIGURA 1

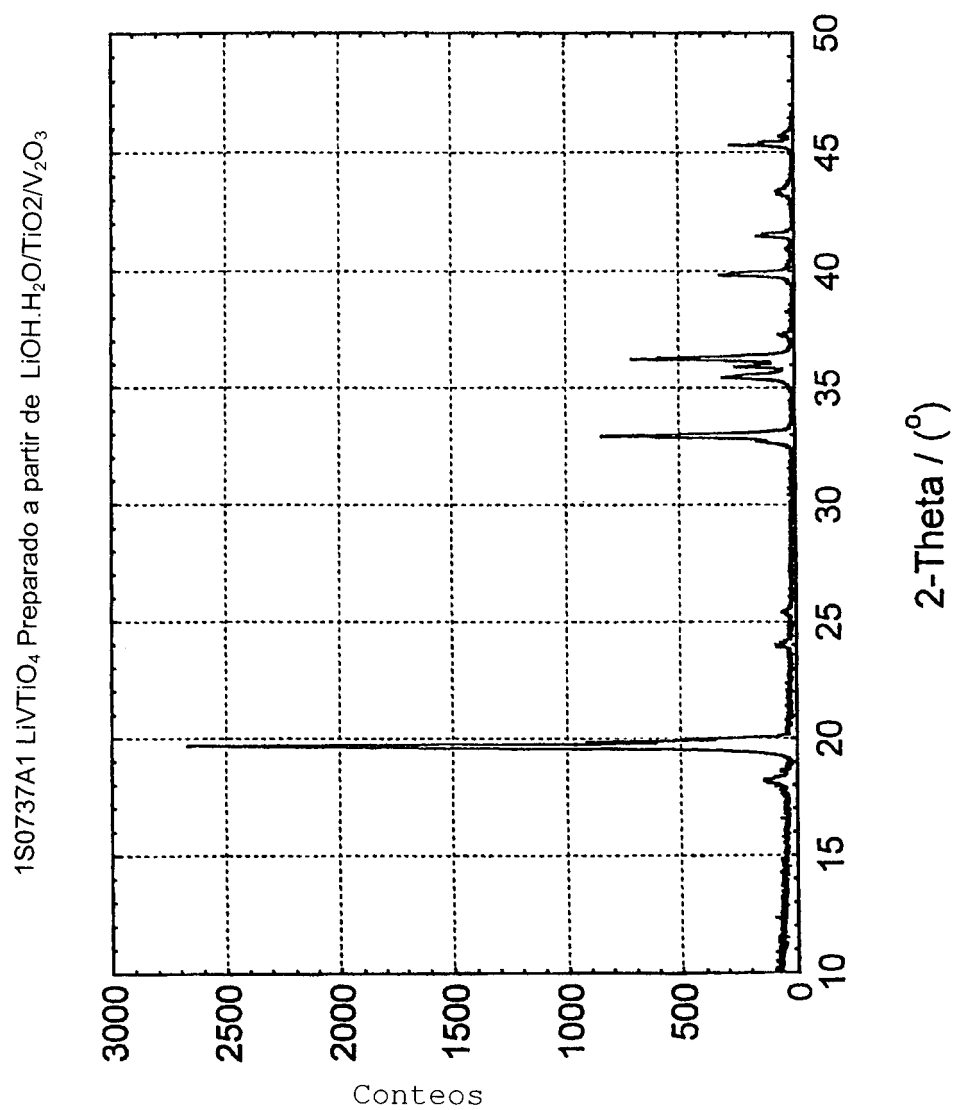


FIGURA 2

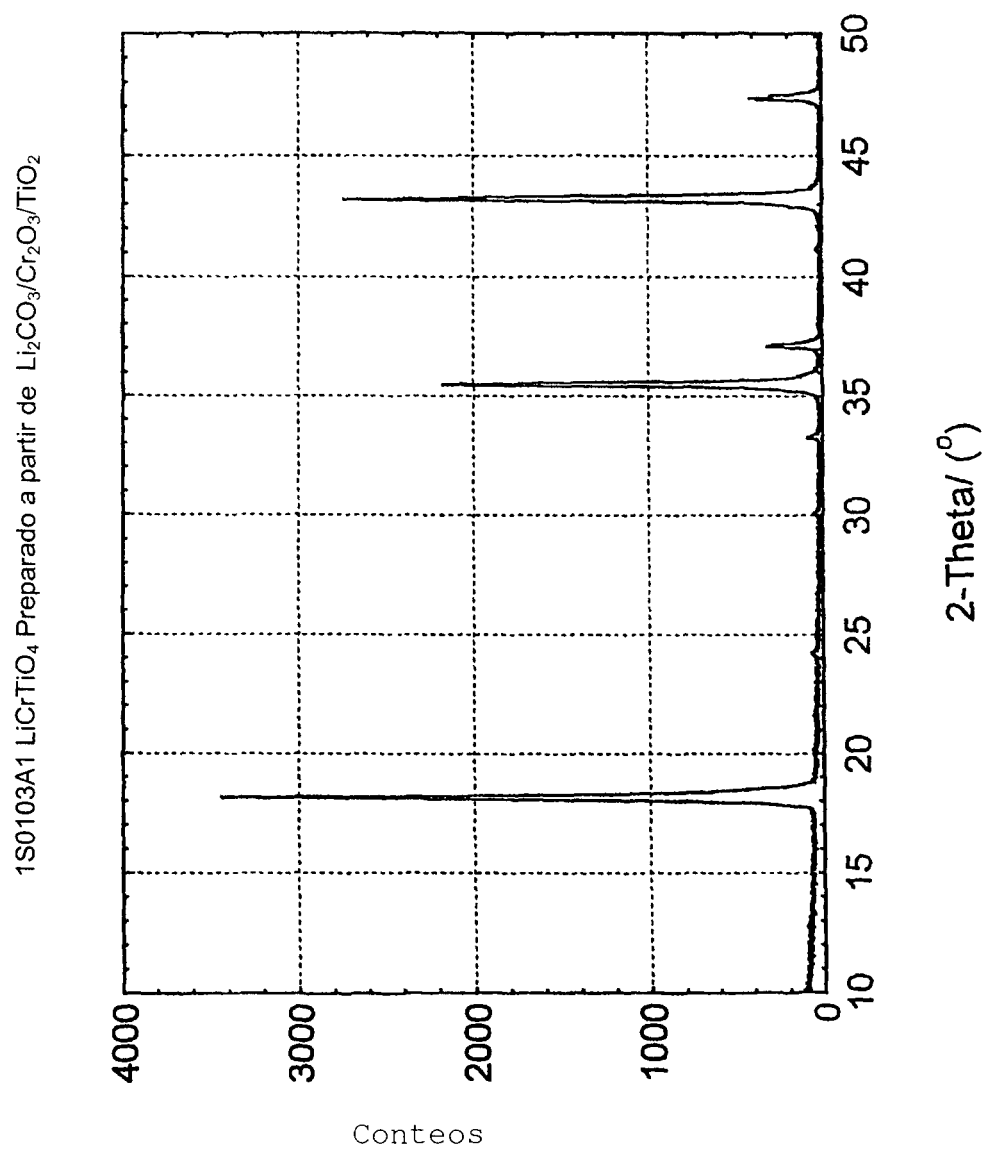


FIGURA 3

1S0104A1 LiMnTiO₄ Preparado a partir de Li₂CO₃/TiO₂Mn₂O₃

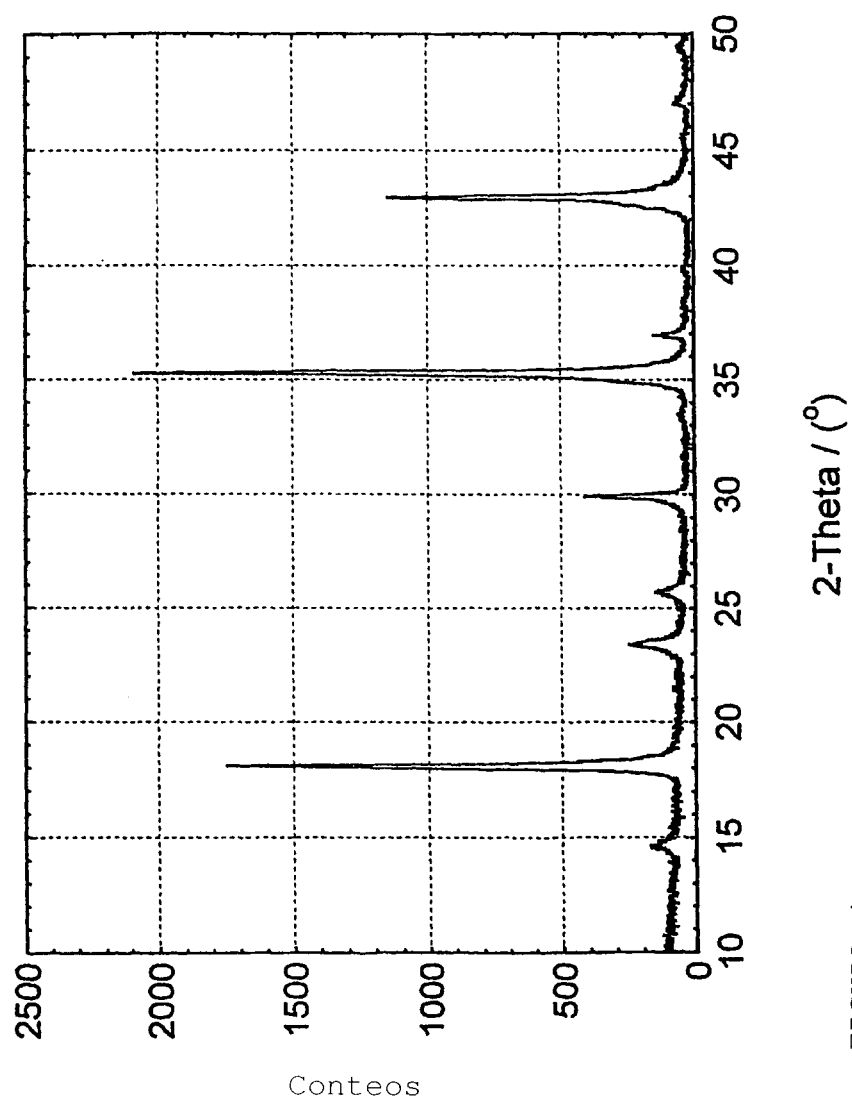


FIGURA 4

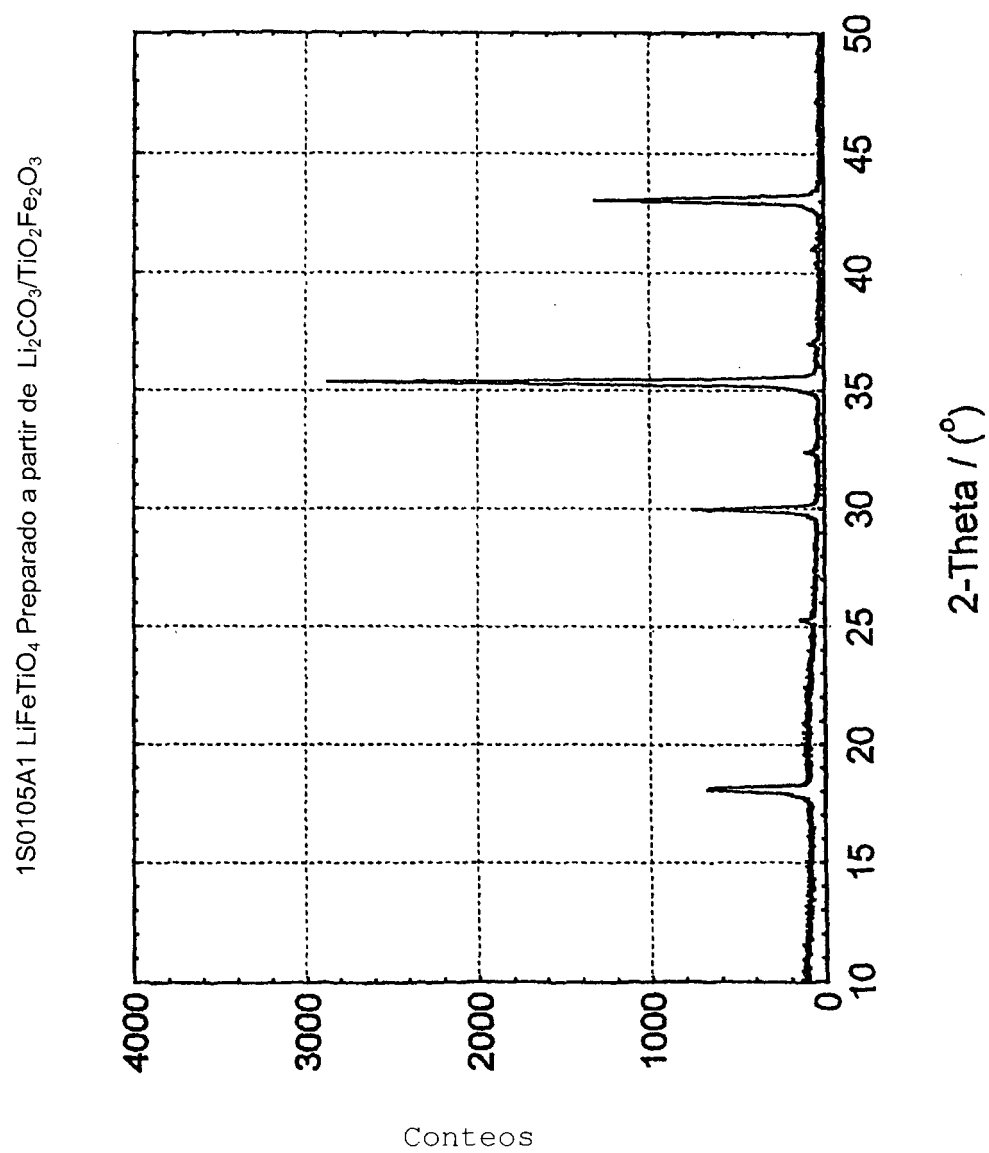


FIGURA 5

1S0176A1 LiCoTiO₄ Preparado a partir de TiO₂/LiCoO₂

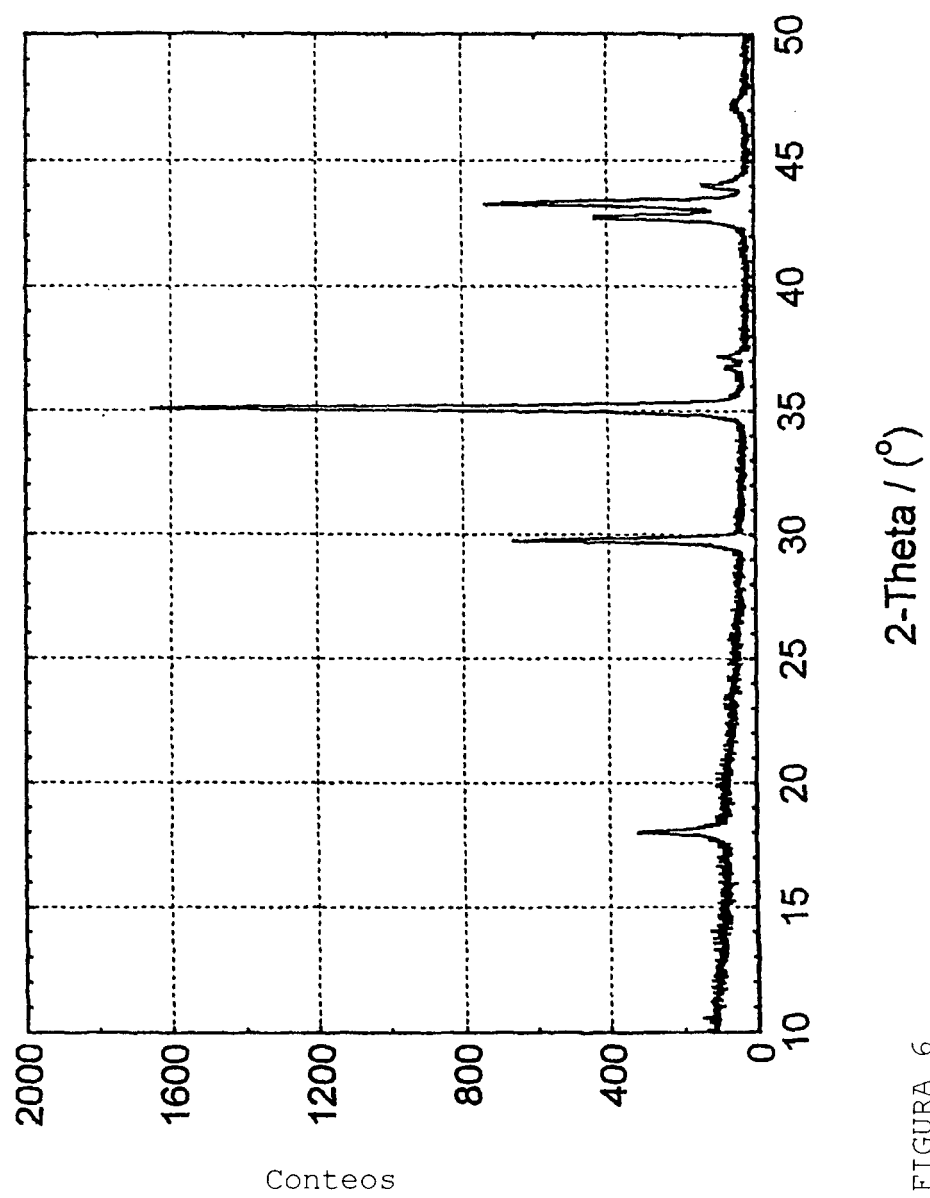
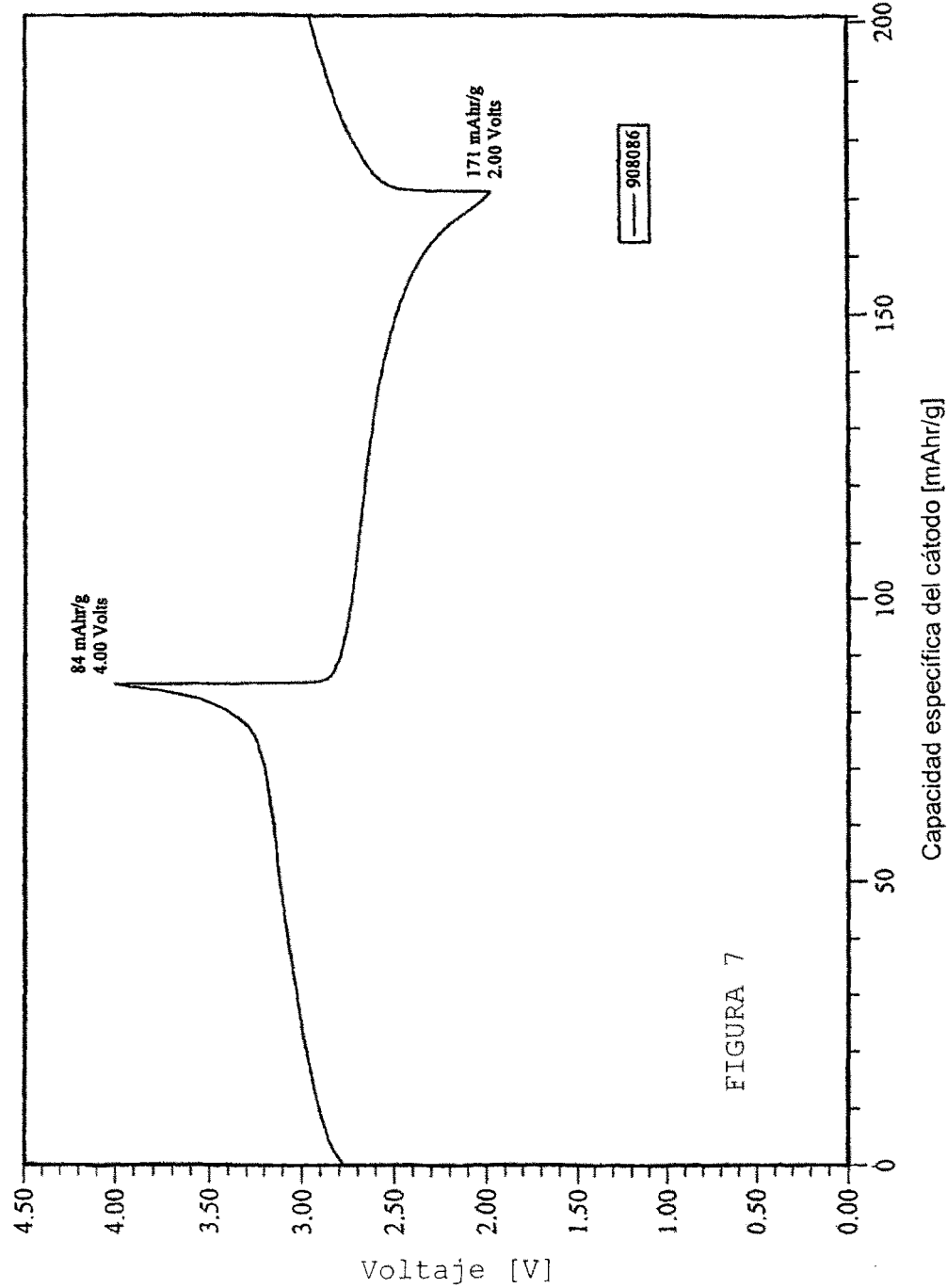


FIGURA 6

1S0736 LiVTiO_4 Preparado a partir de $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{TiO}_2\text{V}_2\text{O}_3$ 2,00-4,00 V 27,2 mg activo



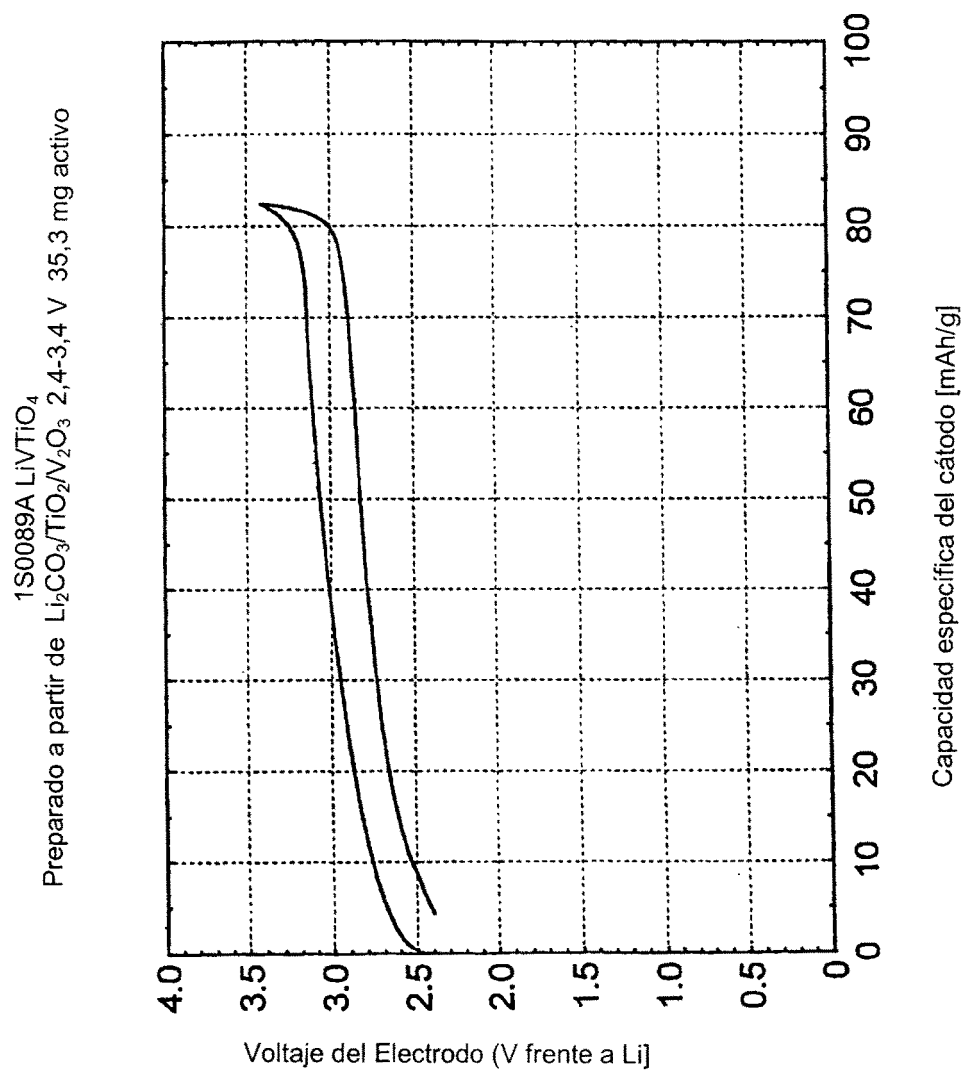


FIGURA 8

1S0089A LiVTiO₄
Preparado a partir de Li₂CO₃/TiO₂/V₂O₅, 2,4-3,4 V 35,3 mg activo

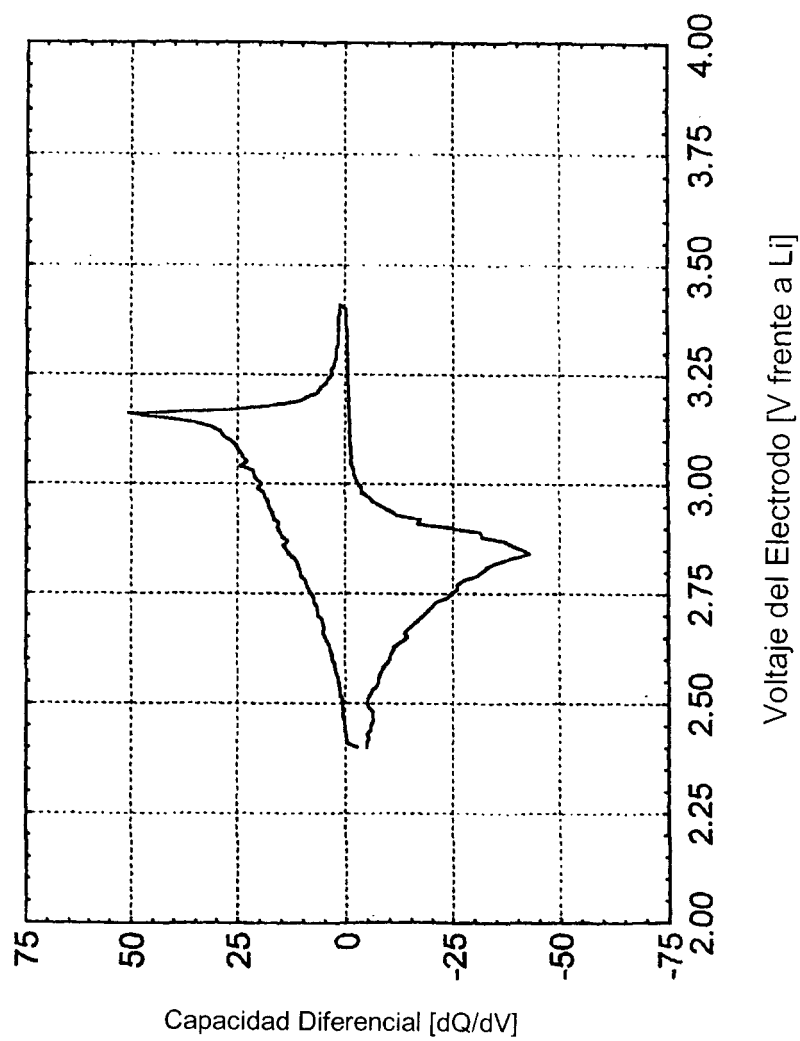
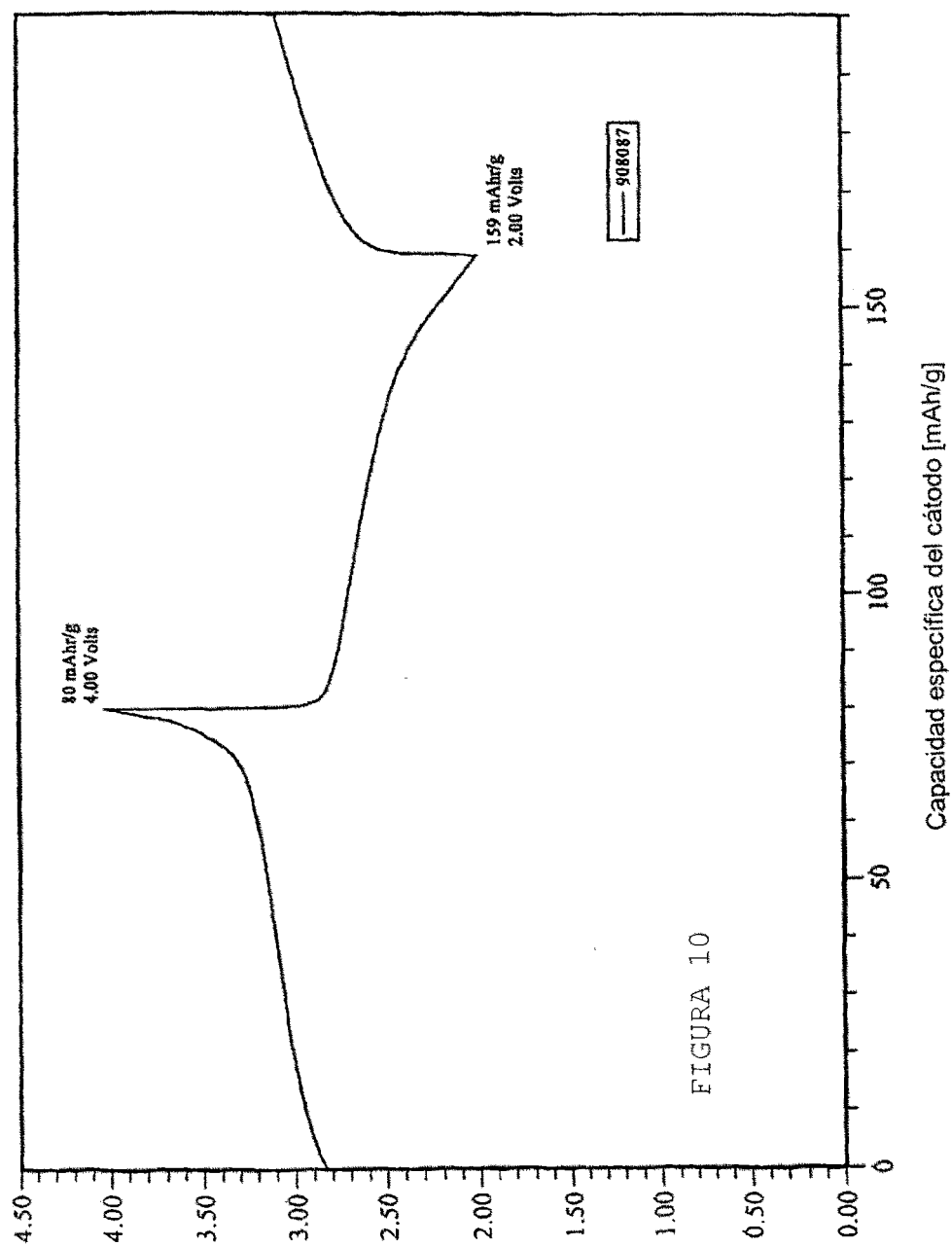


FIGURA 9

1S0737 LiVTiO_4 Preparado a partir de $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{TiO}_2 \cdot \text{V}_2\text{O}_5$ 2,00-4,00 V 22,6 mg activo



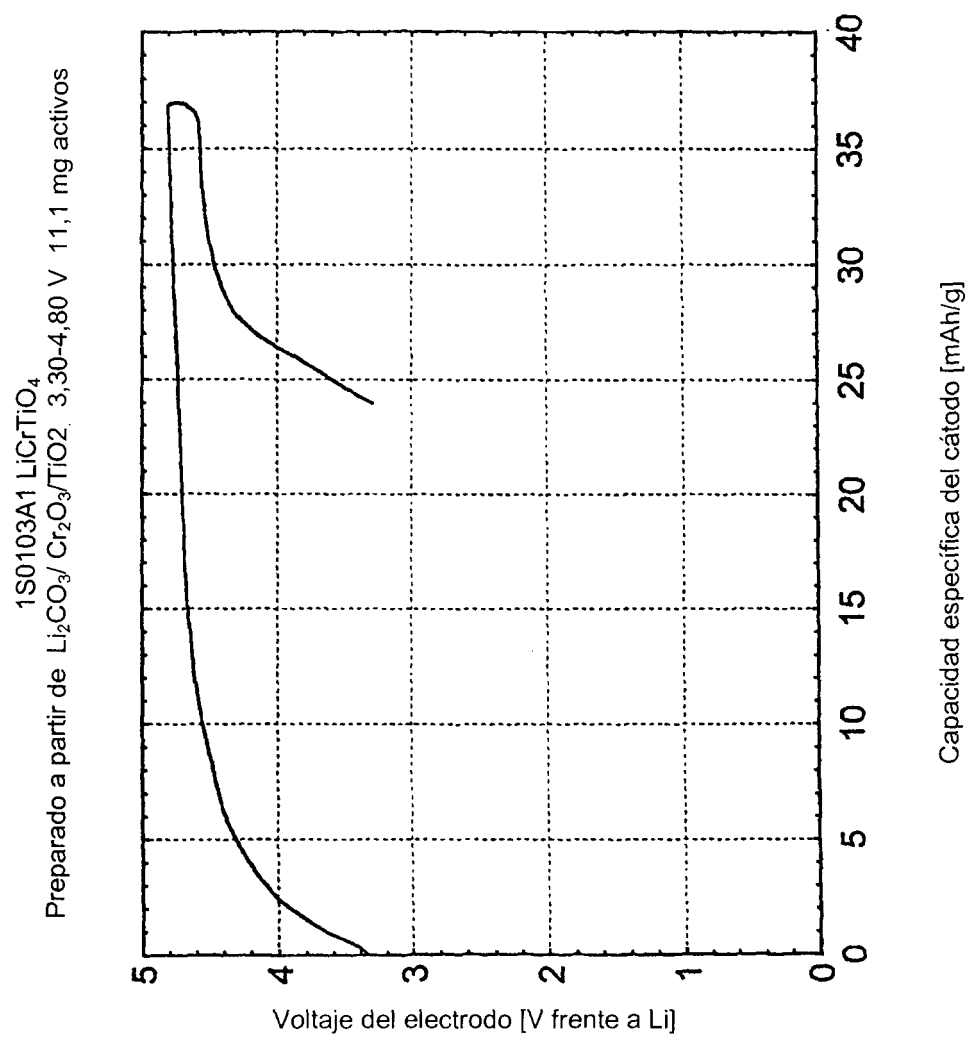


FIGURA 11

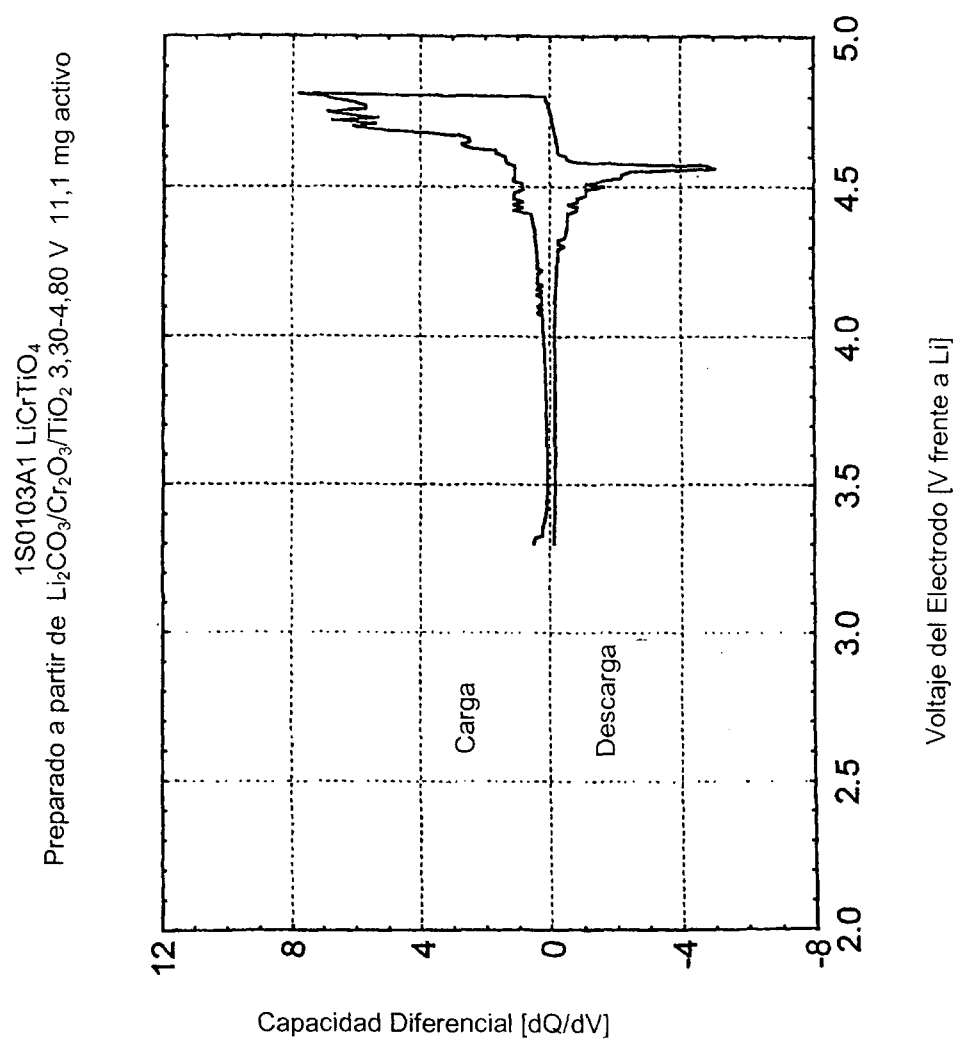


FIGURA 12

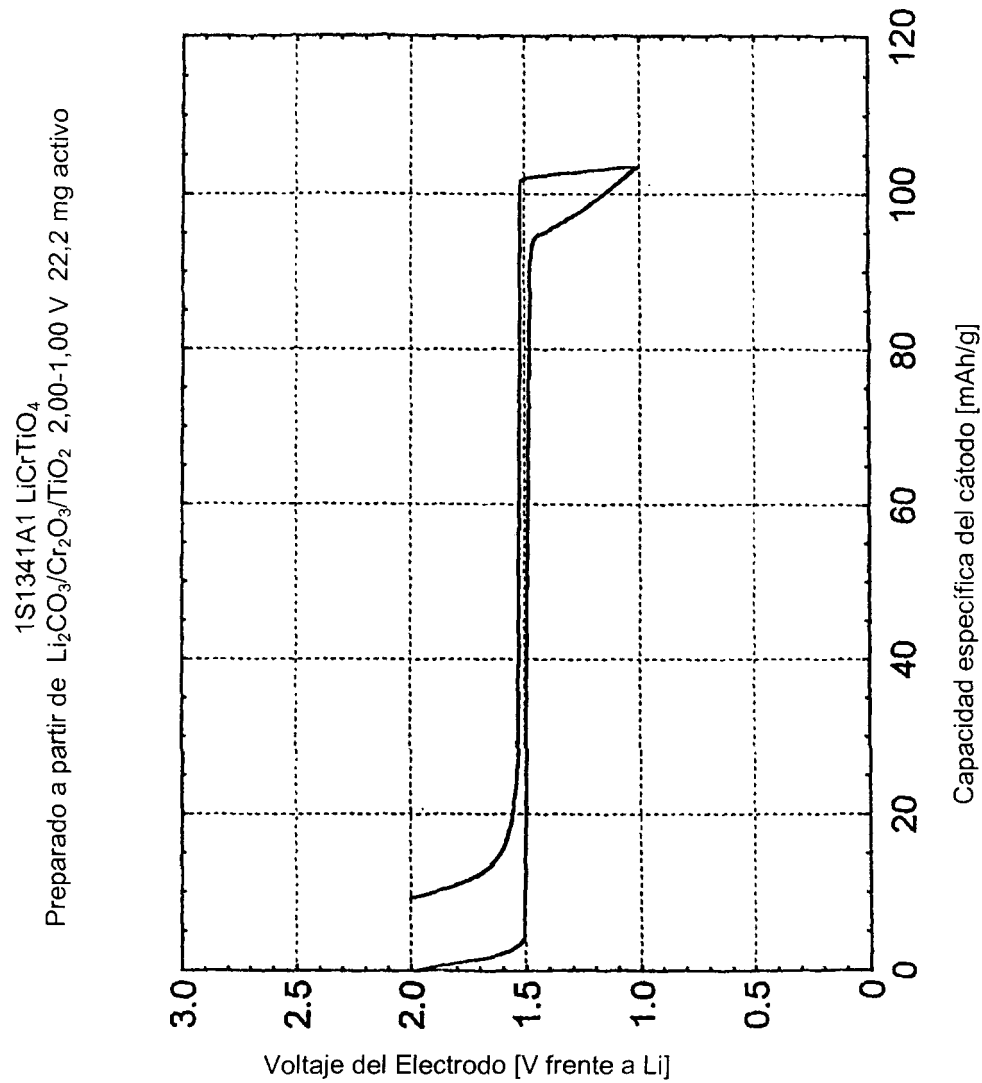


FIGURA 13

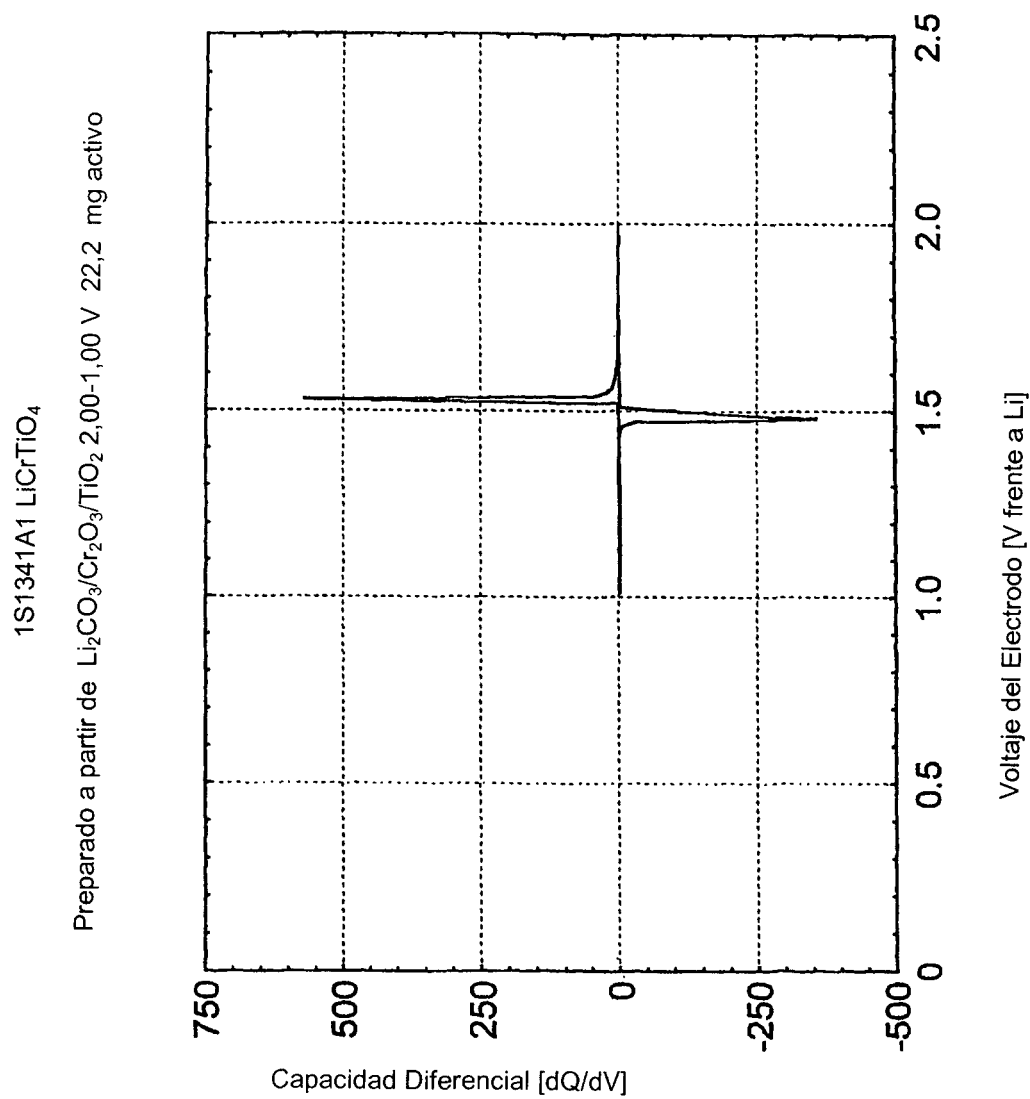


FIGURA 14