

Memoria Descriptiva de la Patente de invención.

Sobre:

“UN MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE NANO-
RECUBRIMIENTOS DE MATERIALES ACTIVOS DE LITIO
CON METALES U ÓXIDOS DE METALES, MATERIALES
RECUBIERTOS OBTENIDOS POR DICHO MÉTODO Y
CATODO DE BATERÍAS DE LI-IÓN QUE LOS COMPRENDE

Solicitada por:

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. (CONICET),
Comision Nacional de Energía Atómica (CNEA) y Universidad Nacional De
Cuyo

Inventores:

LISBETH ALEXANDRA BENAVIDES CASTILLO
DIEGO JAVIER CUSCUETA

Domicilio:

Godoy cruz 2290, Piso 10 (C.P.: 1425), Dirección de Vinculación Tecnológica;

Por el plazo de: **20** años.

UN MÉTODO PARA LA PREPARACIÓN DE NANO-RECUBRIMIENTOS DE MATERIALES ACTIVOS DE LITIO CON METALES U ÓXIDOS DE METALES, MATERIALES RECUBIERTOS OBTENIDOS POR DICHO MÉTODO Y CATODO DE BATERÍAS DE LI-IÓN QUE LOS COMPRENDE

MEMORIA DESCRIPTIVA

CAMPO TECNICO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere al campo de los nano recubrimientos para materiales activos de Li-ión.

RESUMEN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un método para la preparación de nanorecubrimientos para materiales activos de litio que son útiles como cátodos de baterías de Li-ión, que utiliza el método de combustión de soluciones. El método para la preparación de nanorecubrimientos de materiales activos de litio de acuerdo con la presente invención comprende las etapas de:

a-poner en contacto un material activo de litio con una solución acuosa de una sal de un metal como agente oxidante y un agente combustible, con una relación de agente combustible/agente oxidante (ϕ) característica,

b-llevar a cabo la combustión de la mezcla obtenida en la etapa a) a una temperatura mayor al punto de ignición del agente combustible para obtener un material de litio activo nano recubierto con un metal u oxido de dicho metal.

La invención también se refiere a materiales recubiertos obtenidos por dicho método y un cátodo que comprende dichos materiales recubiertos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Las baterías de Li-ión han sido ampliamente utilizadas gracias a su gran capacidad de almacenamiento energético en un espacio compacto y ahorrando en peso.

Sin embargo, como resultado del contacto directo de los materiales activos con el electrolito se producen reacciones indeseadas en la superficie del material que lo degradan. El recubrimiento de los materiales activos con nanopartículas puede evitar el deterioro de los materiales activos y mejorar algunas de sus propiedades como la estabilidad estructural, prevenir la disolución de metales en el electrolito, entre otros.

Se han implementado diferentes métodos para recubrir materiales activos para cátodos de baterías de Li-ion, entre ellos se encuentran sol-gel, coprecipitación, sputtering, deposición por rociado electrostático, etc. La mayoría de estos métodos emplean reactivos costosos, equipamiento especializado o implican un tiempo largo de reacción.

La publicación científica de Zou, X. Yan, X. Li, G. Tian, Y. Zhang, M. y otros "Solution combustion synthesis, energy and environment: Best parameters for better materials". Prog. Cryst. Growth Charact. Mater. 64, 23-61 (2018), utiliza sales de Indio y Zinc con un combustible originando heteroestructuras porosas de $\text{In}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$.

Por su parte, en la publicación de Cross, A. y otros "In Situ Preparation of Highly Stable Ni-Based Supported Catalysts by Solution Combustion Synthesis". J. Phys. Chem. C. 118, 45, 26191-26198 (2014) se preparó un catalizador de Ni/SiO_2 , realizando varios pasos incluyendo secado de las soluciones, prensado del material y puesta en un reactor con atmósfera inerte y bajo presión, obteniendo un material en el que el óxido se dispersa en el soporte, mas no lo recubre.

El Documento de Paromita Ghosh S. y otros "Effect of silver addition on the properties of combustion synthesized nanocrystalline LiCoO_2 ", Materials Chemistry and Physics, 110, 406-410 (2008) revela el uso de la técnica de síntesis por combustión para la preparación de nanoestructuras cristalinas de

LiCoO₂ que contiene 0–10 mol% de Ag mediante la síntesis por combustión usando la ruta de combustión citrato- nitrato.

El documento de Y Sun, Y-K., y otros "Electrochemical performance of nano-sized ZnO-coated LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ spinel as 5 V materials at elevated temperatures", *Electrochemistry Communications*, 4 (4), 344-348 (2002) revela polvos de LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ revestidos con ZnO con excelente estabilidad y actividad electroquímica como electrodos.

La técnica implica la preparación de polvos de LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ por la técnica sol-gel usando ácido glicólico como agente de quelación y Li(CH₃COO)•H₂O, Ni(CH₃COO)₂•4H₂O, y Mn(CH₃COO)₂•4H₂O con una relación catiónica de Li:Ni:Mn 1:0.5:1.5 que se disuelven en agua y se adicionan a una solución acuosa de ácido glicólico.

La solución resultante se evapora a 70-80°C hasta formar un sol-gel transparente. El gel precursor resultante se descompone a 500°C y se calcina a 850°C en aire por 10 horas.

Para revestir los polvos LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ con ZnO primero se disuelve una sal de Zn: Zn(CH₃COO)₂•2H₂O en agua destilada. El polvo sintetizado LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ se esparce dentro de la solución que se mezcla a temperatura ambiente por 4 hs después de secar los polvos LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ revestidos con ZnO a 120 °C , se calcinaron a 400 °C.

Este documento revela el recubrimiento del material activo con ZnO mediante un método que implica un primer paso de impregnación del material con una solución acuosa de una sal del metal activo y un subsecuente secado, y una segunda etapa de calcinación.

El documento de Lisbeth Benavides y otros "Solution combustion synthesis of LiCoO₂ nanoparticles" *Matéria* 23-2 (2018), revela la síntesis de nanopartículas de óxido de litio cobalto (LiCoO₂) utilizando el método de síntesis por combustión de soluciones donde se estudiaron cuatro relaciones combustible/oxidante en un rango de 0,5 a 1,25, utilizando almidón como combustible y nitrato de litio y de cobalto como oxidantes y fuente de metales. El documento KR101598186 (B1) se refiere a un método para preparar óxidos metálicos complejos para un material activo catódico y, más específicamente,

a un método para preparar óxidos metálicos complejos para un material activo catódico en el que se agrega urea a una solución acuosa metálica y se lleva a cabo una reacción de síntesis por combustión y una calcinación para preparar óxidos metálicos complejos para un electrodo, una batería secundaria de litio, y un condensador que usa el mismo. Por consiguiente, una realización del método para preparar los óxidos metálicos complejos para material activo de cátodo comprende: una solución acuosa de metal que incluye níquel, cobalto, manganeso y litio; la adición de urea a la solución acuosa metálica para obtener una solución acuosa aditiva; una etapa de secado para secar la solución acuosa aditiva para obtener una solución acuosa de tipo gel; una etapa de reacción de síntesis de combustión de la solución acuosa aditiva de tipo gel; una etapa de calcinación para llevar a cabo la reacción de calcinación sobre la solución acuosa aditiva, para obtener óxidos metálicos complejos; y una etapa de modificación de superficie para modificar las superficies de los óxidos metálicos complejos usando uno o más materiales seleccionados entre carbono, AlF_3 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 y B_2O_3 .

Asimismo, la síntesis por combustión de soluciones (SCS) ha sido empleada para obtener nanopartículas en usos variados tal como lo enseñan las siguientes publicaciones:

GARDEY, M. C., TORNELLO, L. D., MONTOYA, W. M., y otros "Combustion Synthesis of Co_3O_4 Powders Using Different Fuels", *Procedia Materials Science*, 8, 526–534 (2015).

AJAMEIN, H., HAGHIGHI, M., SHOKRANI, R., y otros, "On the solution combustion synthesis of copper based nanocatalysts for steam methanol reforming: Effect of precursor, ultrasound irradiation and urea/nitrate ratio". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 421, 222–234 (2016).

LIOTTA, C., LIOTTA, L. F., PAROLA, L., y otros, "Ceria-based electrolytes prepared by solution combustion synthesis: The role of fuel on the materials properties". *Applied Catalysis B: Environmental*, 197, 14–22 (2015).

CHINARRO, E., MORENO, B., GONZÁLES, L., y otros, "Posibilidades del análisis de imagen para el estudio de la síntesis de materiales por combustión", *Boletín de la sociedad Española de cerámica y vidrio*, 44, n 2, 105–112 (2005).

DESHPANDE, K., MUKASYAN, VARMA, A., "Direct Synthesis of Iron Oxide Nanopowders by the Combustion Approach: Reaction Mechanism and Properties", Chemistry of materials, 16, 4896-4904 (2004).

IANOȘ, R., BĂBUȚĂ, R., LAZĂU, R., "Characteristics of Y_2O_3 powders prepared by solution combustion synthesis in the light of a new thermodynamic approach", Ceramics International, 40, 12207-12211 (2014).

En este método, un oxidante (usualmente con el precursor en forma de nitrato) y un combustible orgánico, como urea, ácido cítrico o glicina, entre otros; son mezclados para obtener una solución viscosa. La solución es calentada hasta que comienza a formar una matriz espumante y combustiona. Así, el producto final es sintetizado en un corto tiempo.

Varios parámetros como el tipo de combustible, la temperatura de ignición, el ambiente de combustión y la relación combustible/oxidante tienen una influencia significativa en las propiedades de los polvos sintetizados. En particular, la relación combustible/oxidante es conocida como uno de los factores más influyentes en la síntesis de materiales por SCS.

Este parámetro, también llamado relación equivalente (ϕ_e) es expresado en términos de la relación estequiométrica de los elementos. Una mezcla puede ser considerada estequiométrica ($\phi_e=1$), pobre en combustible ($\phi<1$) o rica en combustible ($\phi>1$).

Los combustibles sirven como fuente de carbono e hidrógeno, formando CO_2 y H_2O , y liberando calor en la combustión. La variación de la cantidad de combustible puede alterar el volumen de productos gaseosos generados en la reacción, lo cual puede afectar las propiedades físicas de las nanopartículas sintetizadas, tales como la morfología, el tamaño de partícula y el área superficial. Es conocido que las propiedades morfológicas afectan el desempeño electroquímico de los materiales activos utilizados para la elaboración de cátodos de baterías de Li-ion como se enseña en las publicaciones de KALYANI, P., KALAISELVI, V., MUNIYANDI, N., "A new solution combustion route to synthesize $LiCoO_2$ and $LiMn_2O_4$ ", Journal of Power Sources, 111, 2, 232-238 (2002) y ZHU, C., and AKIYAMA, T., "Optimized conditions for glycine-nitrate-based solution combustion synthesis of

LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ as a high-voltage cathode material for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 127, 290–298 (2014).

Por lo tanto, la presente invención provee un método simple y económico para recubrir materiales activos de litio con óxidos metálicos, donde dichos materiales activos recubiertos son útiles como cátodos de baterías Li-ion y presentan propiedades de reversibilidad electroquímica mejorada y óptimo desempeño cíclico.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

Figura 1. Difractogramas de las muestras de LiCoO₂@NiO recubierta con diferentes porcentajes en peso que van entre 3 y 20%

Figura 2. Imágenes TEM de LiCoO₂@NiO recubierta con diferentes porcentajes en peso: a) 3%, b) 5%, c) 10% y d) 20%

Figura 3. a) Patrón de difracción de electrones (SAED) de un aglomerado de nanopartículas de NiO que recubren el LiCoO₂ y b) distancia interplanar de una nanopartícula cristalina de NiO.

Figura 4. Imágenes SEM-EDS de LiCoO₂@NiO-5% p/p

Figura 5. Voltamperometrías cíclicas de LiCoO₂@NiO a) 0%, b) 3%, c) 5%, d) 10% y e) 20% p/p

Figura 6. Difractogramas de las muestras LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄@ZnO recubierta con diferentes porcentajes en peso: a) 0,5%, b) 1%, c) 2,5%, d) 5% y e) 10 %

Figura 7: Imágenes SEM de LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄@ZnO a) 0 %, b) 5 % y c) 10 % p/p.

Figura 8. Imágenes TEM de LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄@ZnO a) 2,5% y b) 5% p/p.

Figura 9. Imágenes SEM de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4@\text{ZnO}$: a) 0,5% y b) 1% p/p.

Figura 11. Imágenes TEM de $\text{LiMn}_2\text{O}_4@\text{Ag}$.

Figura 12. Imágenes TEM de $\text{LiCoO}_2@\text{Ag}$.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

Los presentes inventores han desarrollado una metodología para recubrir materiales activos mediante combustión de soluciones que es sencilla, utiliza reactivos económicos y es de corta duración. Ésta implica la preparación de soluciones que deben tener presente un combustible y un comburente y son en base acuosa. El material se impregna en las soluciones con las que se desea recubrir generalmente sales de un metal, preferentemente nitratos de metales y se hace la combustión en un horno. En general se puede usar soluciones de cualquier nitrato de cualquier metal. Las sales de nitratos provee tanto el metal como el agente oxidante y solo hace falta agregarle el combustible, por lo que es la combinación más sencilla de precursores. Si se desea usar otra sal que no sea nitrato, tales como acetatos, carbonatos, cloruros, sulfuros, etc., se debe agregar a la solución un oxidante como nitrato de amonio. Si se utiliza una sal que no sea nitrato hay que contemplar posibles residuos derivados de las sales.

La metodología desarrollada utiliza reactivos en base a nitratos de metales, los cuales son de los más económicos del mercado. Como combustible se utiliza almidón que además de ser económico tiene una temperatura de combustión baja, permitiendo realizar la reacción en un horno sencillo.

Finalmente, la reacción en el horno lleva ~~aproximadamente~~ entre 10 y 30 minutos realizarla. Los materiales a recubrir son de tamaño micro y nanométrico y son recubiertos por partículas también nanométricas.

Si bien la síntesis por combustión de soluciones ha sido utilizada para la producción de nano-partículas, hasta el momento de la presente invención no

ha sido descripto su uso para recubrir micro y nano-partículas de algún tipo de material, en este caso de materiales activos para cátodos de baterías de Li-ión, con otras nano-partículas de óxidos metálicos o metales.

Por lo tanto, la presente invención provee un método para la preparación de nano-recubrimientos de materiales activos de litio con metales u óxidos de metales que comprende las etapas de:

a- poner en contacto un material activo de litio con una solución acuosa de una sal de un metal como agente oxidante y un agente combustible, con una relación de agente combustible/agente oxidante (ϕ) característica,

b- llevar a cabo la combustión de la mezcla obtenida en la etapa a) a una temperatura mayor al punto de ignición del agente combustible, ~~que preferentemente es de alrededor de 500~~, para obtener un material de litio activo nano recubierto con un metal u óxido de dicho metal.

En una modalidad preferida de la invención dicho agente combustible es almidón.

Preferentemente, la sal de un metal se selecciona entre una sal orgánica o una sal inorgánica de dicho metal. Más preferentemente, la sal de metal es una sal inorgánica de un metal tales como sales de nitrato de dicho metal.

En particular, la sal de un metal se selecciona entre nitrato de níquel, nitrato de zinc y nitrato de plata.

Los materiales activos de litio son materiales compuestos por litio y ~~des~~ uno o más metales, tales como ~~litio~~, cobalto, manganeso, y níquel. Preferentemente, dichos materiales activos de litio se seleccionan entre LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ y LiMn_2O_4 .

De acuerdo con el método de la presente invención, dicho material activo de litio puede ser sintetizado mediante un método de combustión y se obtiene como un material sólido en la forma de nano o micro partículas.

Las relaciones en porcentajes en peso entre el material de litio activo y el recubrimiento de metal o de óxido de metal obtenido oscila entre el 0,5 al 20 % en peso.

De acuerdo con otra modalidad de realización, la relación de agente combustible/agente oxidante (ϕ) está dentro del rango de 1 a 2.

Preferentemente, la relación de agente combustible/agente oxidante (φ) es 1,25, cuando la sal de un metal se selecciona entre una sal de Ni o una sal de Zinc y la relación de agente combustible/agente oxidante (φ) es 2,00, cuando la sal de un metal es una sal de Ag.

Adicionalmente, la invención provee un material activo de litio recubierto con metal u óxido de metal obtenido mediante el método de la invención.

En primera modalidad preferida, dicho material activo de litio es LiCoO_2 y está recubierto con nanopartículas de óxido de níquel, en donde la relación porcentual en peso de LiCoO_2 : NiO es del 3 al 20%.

En una segunda modalidad preferida, dicho material activo de litio es $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ y está recubierto con nanopartículas de óxido de Zn, en donde la relación porcentual en peso de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$: ZnO es de 0,5 al 10%.

En una tercera modalidad preferida dicho material activo de litio es LiMn_2O_4 y está recubierto con nano-partículas de Ag, en donde la relación porcentual en peso de LiMn_2O_4 : Ag es de 3%.

En una cuarta modalidad preferida, dicho material activo de litio es LiCoO_2 y está recubierto con nano-partículas de Ag, en donde la relación porcentual en peso de LiCoO_2 : Ag es del 3%.

Adicionalmente, la invención también provee un cátodo para batería de ion litio, comprende el material activo de litio recubierto de acuerdo con el método de la presente invención.

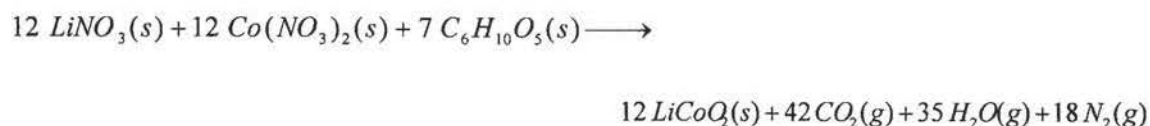
PARTE EXPERIMENTAL

a-Recubrimiento de LiCoO_2 con nanopartículas de NiO

Se logró recubrir nanopartículas de óxido de Litio Cobalto (LiCoO_2) con nanocristales de óxido de níquel (NiO). Los materiales recubiertos se sintetizaron con éxito a través de un método en fase líquida a baja temperatura y corto tiempo.

El material activo LiCoO_2 se sintetizó mezclando nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Biopack p.a.), nitrato de litio (LiNO_3 , Sigma-Aldrich p.a.) y

almidón ($C_6H_{10}O_5$, Biopack p.a.) con una relación combustible/oxidante: $\phi = 0,5$. La solución fue mezclada bajo agitación mecánica, secada a $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ y posteriormente homogeneizada en un mortero. Finalmente, la mezcla fue calentada a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en una mufla para llevar a cabo la combustión. El polvo obtenido se recoció en un horno con un flujo de Argón durante 6h a 700°C . La reacción balanceada para obtener LiCoO_2 utilizando almidón como combustible es mostrada en la siguiente ecuación.



Para el recubrimiento, el óxido de litio cobalto (LiCoO_2) se sumergió en una solución acuosa de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y almidón con un $\phi = 1,25$. Las muestras se homogenizaron mediante ultrasonido y mezclado mecánico y posteriormente se introdujeron en un horno a 500°C durante 30 minutos donde se llevó a cabo el recubrimiento por combustión. Las relaciones en porcentajes en peso $\text{LiCoO}_2:\text{NiO}$ usadas fueron de 3, 5, 10 y 20 %. Para esto se calculó el rendimiento de la solución de nitrato de níquel previamente.

Los resultados de los análisis mostraron que se obtienen nanopartículas cristalinas y morfológicamente uniformes recubriendo el material base. El LiCoO_2 no muestra modificaciones o cambios inducidos por el método después de ser recubiertos. La metodología permite variar el porcentaje en peso y obtener materiales homogéneamente recubiertos incluso a bajos porcentajes. A bajos porcentajes de recubrimiento se obtienen materiales tipo "core-shell" mientras que cuando el porcentaje de recubrimiento aumenta se forman "nubes" de nanopartículas sobre el material base. El material recubierto muestra mejor desempeño electroquímico con reacciones con mejor reversibilidad electroquímica evidenciado por los análisis de voltamperometría cíclica.

En las figuras 1 a 5 se muestran los resultados del recubrimiento con nanocristales de NiO sobre nanopartículas de LiCoO_2 . Se recubrieron nanopartículas (NPs) de LiCoO_2 , obtenidas previamente también por el método

de combustión de soluciones, con NPs de NiO en diferentes porcentajes en peso (p/p): 3, 5, 10 y 20%.

En la figura 1, se presentan los difractogramas de polvos de las muestras analizadas. En los difractogramas se ven las dos fases presentes en la muestra, el LiCoO_2 con fase hexagonal (PDF 01-074-1657) y el NiO con fase cúbica (PDF 01-075-0197). Los picos del LiCoO_2 se mantienen sin modificaciones al ser recubiertas con óxido de níquel. No se detectó la formación y/o presencia de otras fases características o corrimiento de picos, indicando que se formó NiO de buena pureza y alta cristalinidad. Por otro lado, la intensidad relativa de los picos de difracción del NiO aumenta a medida que aumenta la relación en peso de la solución precursora respecto del LiCoO_2 . Como era de esperarse, las señales más intensas del NiO se presentan en la muestra recubierta con un 20% p/p y van disminuyendo progresivamente hasta la muestra recubierta con 3% p/p donde las señales son débiles.

En las imágenes TEM de la figura 2, se pueden observar partículas de LiCoO_2 que tienen tamaños entre 200 nm y 400 nm, recubiertas con nanopartículas de NiO con tamaño entre 10 nm y 20 nm. Las muestras recubiertas con 3% p/p y 5% p/p (fig. 2 a) y b)), tienen una capa delgada de nanopartículas de NiO depositada sobre la superficie del material activo, formando "*core shell nanoparticles*". Por el contrario, en las imágenes de las muestras recubiertas con 10% y 20 % p/p (fig. 2 c) y d)), se puede observar una nube de nanopartículas de NiO depositadas sobre la superficie de las partículas de LiCoO_2 .

Adicionalmente, en la figura 3 a), el patrón de difracción de electrones (SAED) de un aglomerado de NiO, presenta anillos claros con puntos brillantes superpuestos. Los anillos del patrón SAED pueden ser indexados como las reflexiones (111) y (200) de NiO. En la figura 3 b) se observan los planos cristalinos de una nanopartícula de NiO con una distancia interplanar de 0,147 nm que coinciden con la reflexión (220) del NiO cúbico. Estos resultados confirman aún más la naturaleza nanocristalina del recubrimiento presente en

la muestra, lo cual está de acuerdo con los resultados observados por difracción de rayos X.

En la figura 4 se presentan imágenes SEM de la muestra de LiCoO_2 recubierta con 5% p/p de NiO , se pueden observar partículas de LiCoO_2 con nanopartículas adheridas y distribuidas por toda la superficie de éstas (figura 4 a)) y una distribución homogénea de los elementos analizados, níquel, cobalto y oxígeno (figura 4 b)). El mapeo EDS realizado muestra que el recubrimiento con nanopartículas de NiO se encuentra homogéneamente distribuido en las nanopartículas de LiCoO_2 .

Para comprender mejor el papel del recubrimiento de NiO , se realizaron ciclos consecutivos de voltamperometría cíclica (CV) para cada electrodo y se compararon con el voltamperograma del electrodo sin recubrir. Las imágenes de la figura 5 muestran las voltamperometrías cíclicas del LiCoO_2 sin recubrir y recubierto con NiO . Todos los voltamperogramas presentan durante los ciclos de inserción/desinserción tres cuplas redox. La primera cupla es atribuida a la transición de fase de primer orden del LiCoO_2 y las otras dos cuplas redox resultan de la transición de fase ordenada/desordenada debido a arreglos del ion litio en la red del LiCoO_2 . En los perfiles de CV de los materiales recubiertos no se observan picos extra, que puedan ser debidos a la actividad del NiO . Se puede ver en la figura 5 a) que las intensidades de pico se reducen drásticamente en los ciclos subsecuentes para el LiCoO_2 sin recubrir. Para las muestras recubiertas mostradas en las figuras 5 las intensidades de los picos decrecen poco, especialmente para los recubrimientos de 3% y 5% p/p.

En la Tabla 1 se presenta la relación de la corriente entre el pico catódico y el pico anódico (i_c/i_a), para los materiales sin recubrir y recubiertos, para los primeros 4 ciclos. De la tabla 1 se puede inferir que los materiales recubiertos presentan mejor reversibilidad que el material sin recubrir, ya que la relación i_c/i_a es más cercana a la unidad.

De los perfiles de CV en el primer ciclo (Fig. 5 f)) se observa que los picos de oxidación de los electrodos recubiertos son más anchos, lo que debería estar asociado con el cambio de la superficie del material.

En la Tabla 2 se enumeran las diferencias de potencial (ΔV) entre los picos de extracción de ion litio (anódico) y de inserción (catódica) de todos los materiales. En el primer ciclo, el material recubierto con NiO muestra un ΔV más grande que el LiCoO_2 sin recubrir, salvo en el recubrimiento del 5% p/p. El aumento en la diferencia de potencial de pico indica una polarización electroquímica más grande, la cual puede ser atribuida al efecto de bloqueo de la capa de NiO en la impregnación del electrolito.

El electrodo recubierto con 5% p/p reduce su ΔV a la mitad a partir del segundo ciclo y se mantiene constante durante los ciclos restantes en 60 mV, indicando una reacción reversible. El par redox que representa la transición de primer orden del LiCoO_2 , tiene mayor intensidad de corriente en el material recubierto con 5% p/p de NiO. Además, este material tiene menor ΔV y mantiene los picos característicos de oxidación y reducción en la curva de CV realizada al electrodo ciclados en carga/descarga cien veces, comportamiento que no sucede con la mayoría de los otros materiales, incluyendo al material sin recubrir. Esto provee una fuerte evidencia que una optimización del porcentaje de recubrimiento y por ende del espesor del mismo es necesario para el óptimo desempeño cíclico del LiCoO_2 .

Los materiales recubiertos de la presente invención demostraron propiedades mejorada de reversibilidad y el comportamiento cíclico.

Tabla 1. Relación entre la corriente de pico catódico y anódico de las muestras de $\text{LiCoO}_2@\text{NiO}$

$\text{LiCoO}_2@\text{NiO}$	i_c/i_a				
	0% p/p	3% p/p	5% p/p	10% p/p	20% p/p
Ciclo 1	0.4	0.9	1.0	1.0	0.8

Ciclo 2	0.7	0.9	0.9	1.0	0.8
Ciclo 3	0.7	0.9	0.9	0.9	0.8
Ciclo 4	0.7	0.9	0.8	0.8	0.7

Tabla 2. Diferencia de potencial entre los picos de extracción e inserción de ion litio de las muestras de $\text{LiCoO}_2@\text{NiO}$

$\text{LiCoO}_2@\text{NiO}$	ΔV (mV)				
	0% p/p	3% p/p	5% p/p	10% p/p	20% p/p
Ciclo 1	140	180	120	170	250
Ciclo 2	90	90	60	80	120
Ciclo 3	90	90	60	80	120
Ciclo 4	90	90	60	80	120

b-Recubrimiento de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ con nanopartículas de ZnO

El material activo $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ se sintetizó mezclando nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Mallinckrodt), nitrato de manganeso ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck p.a.), nitrato de litio (LiNO_3 , Sigma-Aldrich p.a.) y almidón ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, Biopack p.a.) con una relación combustible/oxidante: $\phi=1,25$. La solución fue mezclada bajo agitación mecánica e introducida en una mufla a 500 °C para llevar a cabo la combustión. El polvo obtenido se recoció en un horno en atmósfera de aire durante 5h a 900°C. Para el recubrimiento, el óxido de litio níquel manganeso ($\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$) se sumergió en una solución acuosa de nitrato de Zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y almidón con un $\phi=1,25$. Las muestras se homogenizaron mediante ultrasonido y mezclado mecánico y posteriormente se introdujeron en un horno a 500°C durante 30 minutos donde se llevó a cabo el recubrimiento por combustión. Las relaciones en porcentajes en peso $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4 : \text{ZnO}$ usadas fueron de 0,5, 1, 2,5, 5 y 10 %. Para esto se calculó el rendimiento de la solución de nitrato de zinc previamente.

Los difractogramas de las muestras de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4@ \text{ZnO}$ recubiertas con porcentajes entre 0,5 y 10% p/p se presentan en la figura 6. La fase $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ indexada como fase cúbica (PDF 01-080-2162) no muestra alteración en ninguno de los difractogramas con recubrimiento de ZnO. Por otro lado, las señales del óxido de zinc con fase hexagonal (PDF 01-075-0576), son débiles y solo se alcanzan a notar claramente en el recubrimiento del 10% p/p, debido a que la relación en peso con el material activo es baja. Para confirmar la presencia del recubrimiento a bajas relaciones de porcentaje en peso, se realizaron mediciones de microscopía electrónica de transmisión y de barrido.

Imágenes SEM de las micropartículas de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ recubiertas y sin recubrir se pueden observar en la figura 7. Las micropartículas del material (fig. 6 a)) se encuentran recubiertas por una manta de nanopartículas de ZnO muy visible en los recubrimientos con porcentajes de 5% y 10% p/p (fig. 6 b) y c)).

En la figura 8 se muestran las imágenes TEM de los recubrimientos del 2,5 y 5% p/p. Se ven nanopartículas de ZnO depositadas en la superficie del material base. El material recubierto tiene tamaño micrométrico y el óxido que lo recubre tiene un tamaño del orden de los 20 nm. A medida que disminuye el porcentaje en peso del recubrimiento, disminuye el espesor de la capa de nanopartículas de ZnO; en el caso del recubrimiento del 5% el espesor alcanza unos cientos de nanómetros. Las imágenes SEM de la figura 9, muestran un mapeo EDS de las muestras recubiertas con 0,5% y 1% p/p, en ambas se puede notar que una distribución homogénea de los elementos presentes en las muestras, manganeso, níquel, zinc y oxígeno.

c-Recubrimiento de LiCoO_2 y LiMn_2O_4 con nanopartículas de Ag

El material activo LiCoO_2 se sintetizó mezclando nitrato de cobalto ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Biopack p.a.), nitrato de litio (LiNO_3 , Sigma-Aldrich p.a.) y almidón ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, Biopack p.a.) con una relación combustible/oxidante: $\phi = 0,5$. La solución fue mezclada bajo agitación mecánica, secada a 110 °C y

posteriormente homogeneizada en un mortero. Finalmente, la mezcla fue calentada a 500 °C en una mufla para llevar a cabo la combustión. El polvo obtenido se recoció en un horno con un flujo de Argón durante 6h a 700°C.

El material activo LiMn_2O_4 se sintetizó mezclando nitrato de manganeso ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Merck p.a.), nitrato de litio (LiNO_3 , Sigma-Aldrich p.a.) y almidón ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, Biopack p.a.) con una relación combustible/oxidante: $\phi=1,25$. La solución fue mezclada bajo agitación mecánica e introducida en una mufla a 500 °C para llevar a cabo la combustión. Para el recubrimiento, el óxido de litio manganeso (LiMn_2O_4) y el óxido de litio cobalto (LiCoO_2), cada uno por separado, se sumergió en una solución acuosa de nitrato de plata (AgNO_3 , Cicarelli p.a.) y almidón con un $\phi=2$. Las muestras se homogenizaron mediante ultrasonido y mezclado mecánico y posteriormente se introdujeron en un horno a 500°C durante 10 minutos donde se llevó a cabo el recubrimiento por combustión. Las relaciones en porcentajes en peso usadas fueron de 3 % para cada material activo. Para esto se calculó el rendimiento de la solución de nitrato de plata previamente.

Se recubrieron nanopartículas de LiCoO_2 y LiMn_2O_4 con nanopartículas de plata en una relación de 3% en peso. En la figura 10 se presentan los difractogramas de las dos muestras recubiertas. En el difractograma de la muestra $\text{LiMn}_2\text{O}_4@\text{Ag}$ se puede ver la señal del pico más intenso ($\sim 38^\circ$) de la fase cúbica de la plata (PDF 96-901-3051), y las señales de la fase cúbica del LiMn_2O_4 (PDF-00-035-0782). Por otro lado, en el difractograma de la muestra $\text{LiCoO}_2@\text{Ag}$, la señal más intensa de la plata se encuentra muy cercana a una señal correspondiente al LiCoO_2 y no se puede apreciar claramente.

La presencia de nanopartículas de plata, así como también su cristalinidad en ambas muestras se puede confirmar con las imágenes TEM de la figura 11. En la figura 11 a) se observan pequeñas partículas esféricas depositadas sobre las nanopartículas de LiMn_2O_4 ; en la figura 11 b) se observan imágenes con los planos cristalinos (111) pertenecientes a una distancia interplanar de 0,476 nm

para el LiMn_2O_4 y los planos (111) correspondientes a la distancia 0,239 nm para la plata cúbica. En las imágenes TEM de la figura 12 es clara la presencia de nanopartículas de plata recubriendo el LiCoO_2 , al aplicarle la transformada de Fourier a una de las partículas que sobresalen de la superficie del LiCoO_2 se pueden ver puntos brillantes que difracta la red cristalina de la nanopartícula con fase cúbica.

Por otro lado, es importante notar que, aunque se partió de la misma solución de nitrato de plata y almidón para realizar el recubrimiento en las dos muestras, el tamaño de las nanopartículas de plata que recubren los materiales es distinto. La causa de este resultado podría ser la diferencia de tamaño del material activo sobre el que se depositaron, el LiCoO_2 tiene un tamaño de partícula más grande que el LiMn_2O_4 , obteniendo esta misma tendencia con las nanopartículas de plata. En el caso de las partículas del LiCoO_2 que tienen entre 200nm y 400nm, las nanopartículas de plata que lo recubren tienen un tamaño aproximado de entre 3nm y 7nm. Mientras que las nanopartículas de LiMn_2O_4 con tamaño entre 20nm y 40nm, tienen en su superficie nanopartículas de plata de tamaño aproximado a 2nm.

REIVINDICACIONES

1- Un método para la preparación de nanorecubrimientos de materiales activos de litio con metales u óxidos de metales, caracterizado porque comprende las etapas de:

a-poner en contacto un material activo de litio con una solución acuosa de una sal de un metal como agente oxidante y un agente combustible, con una relación de agente combustible/agente oxidante (φ) característica,

b-llevar a cabo la combustión de la mezcla obtenida en la etapa a) a una temperatura mayor al punto de ignición del agente combustible para obtener un material de litio activo nano recubierto con un metal u óxido de dicho metal.

2- El método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dicho agente combustible es almidón.

3- El método de la reivindicación 1, caracterizado porque la sal de un metal se selecciona entre una sal orgánica o una sal inorgánica de dicho metal.

4- El método de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque la sal inorgánica de un metal se selecciona entre sales de nitrato de dicho metal.

5- El método de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque la sal de un metal se selecciona entre nitrato de níquel, nitrato de zinc y nitrato de plata.

6- El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el material activo de litio se selecciona entre LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ y LiMn_2O_4 .

- 7- El método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el material activo de litio es LiCoO_2 y la sal de metal es nitrato de níquel.
- 8- El método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el material activo de litio es LiCoO_2 y la sal de metal es nitrato de plata.
- 9- El método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el material activo de litio es $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ y la sal de metal es nitrato de zinc.
- 10- El método de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizado porque el material activo de litio es LiMn_2O_4 y la sal de metal es nitrato de plata.
- 11- El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque dicho material activo de litio está en la forma de nano o micro partículas.
- 12- El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque las relaciones en porcentajes en peso entre el material de litio activo y el recubrimiento de metal o de óxido de metal obtenido oscila entre el 0,5 al 20 % en peso.
- 13- El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura de combustión de la etapa b) es de 500 ° C.
- 14- El método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la relación de agente combustible/agente oxidante (φ) está dentro del rango de 1 a 2.
- 15- El método de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque la relación de agente combustible/agente oxidante (φ) es 1,25, cuando la sal de un metal se selecciona entre una sal de níquel o una sal de zinc.

16- El método de acuerdo con la reivindicación 14, caracterizado porque la relación de agente combustible/agente oxidante (ϕ) es 2,00, cuando la sal de un metal es una sal de plata.

17- Un material activo de litio recubierto con metal u óxido de metal obtenido mediante el método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque dicho material activo de litio es LiCoO_2 y está recubierto con nanopartículas de óxido de níquel, en donde la relación porcentual en peso de LiCoO_2 : NiO es del 3 al 20%.

18- Un material activo de litio recubierto mediante el método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque dicho material activo de litio es $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ y está recubierto con nanopartículas de óxido de zinc, en donde la relación porcentual en peso de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$: ZnO es de 0,5 al 10%.

19- Un material activo de litio recubierto mediante el método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque dicho material activo de litio es LiMn_2O_4 y está recubierto con nano-partículas de plata, en donde la relación porcentual en peso de LiMn_2O_4 : Ag es de 3%.

20- Un material activo de litio recubierto mediante el método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 16, caracterizado porque dicho material activo de litio es LiCoO_2 y está recubierto con nano-partículas de plata, en donde la relación porcentual en peso de LiCoO_2 : Ag es del 3%.

21-Un cátodo para batería de ion litio, caracterizado porque comprende el material activo de litio recubierto de acuerdo con una de las reivindicaciones 17 a 20.


VERÓNICA VACCALLUZZO
COORDINADORA
GVT - CONICET

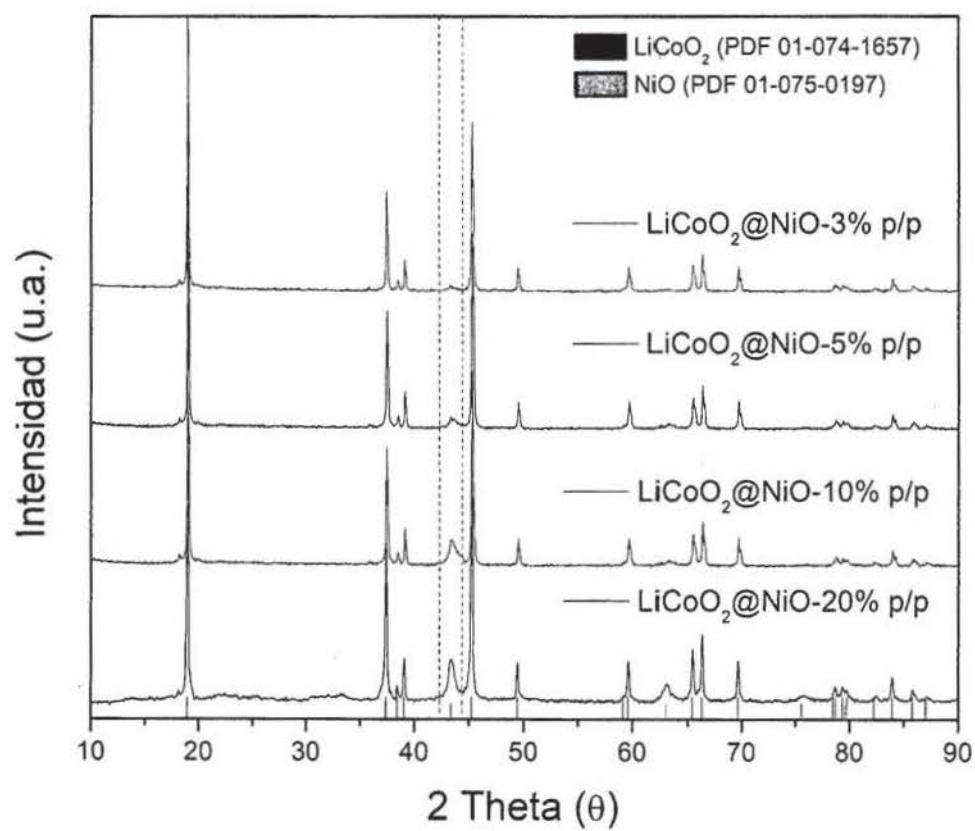


Figura 1.

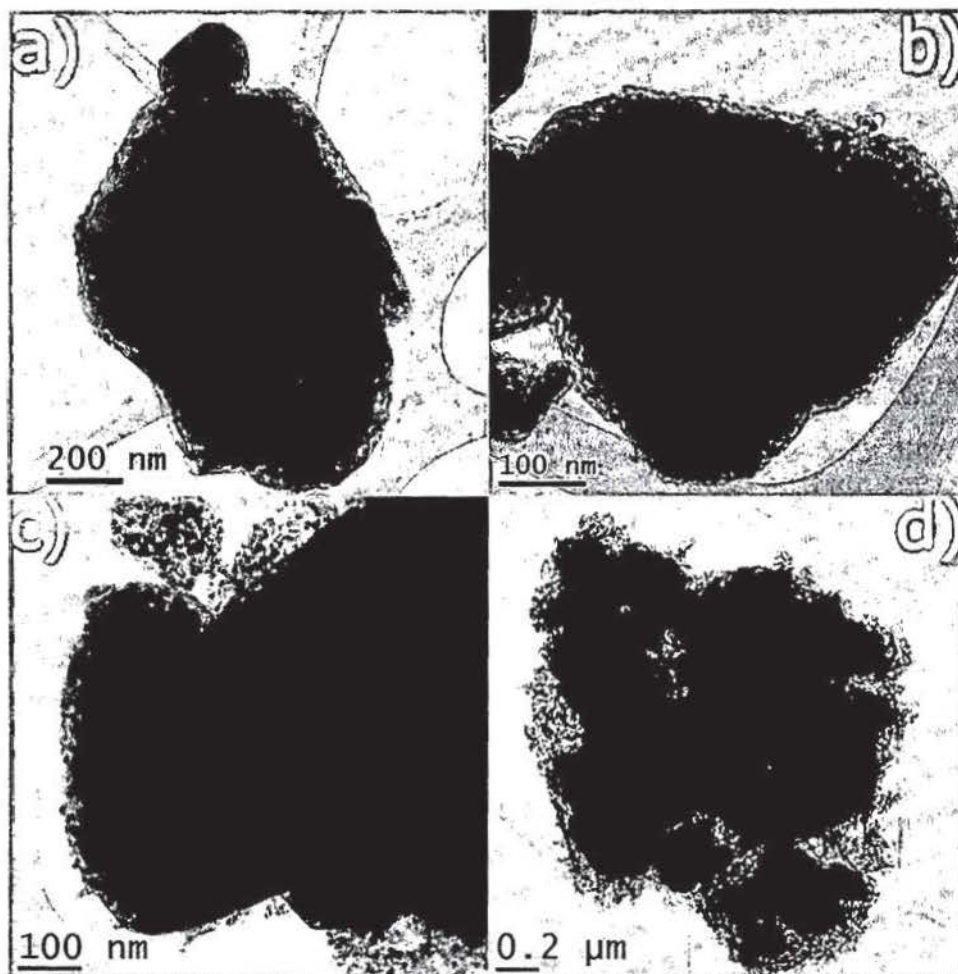


Figura 2.

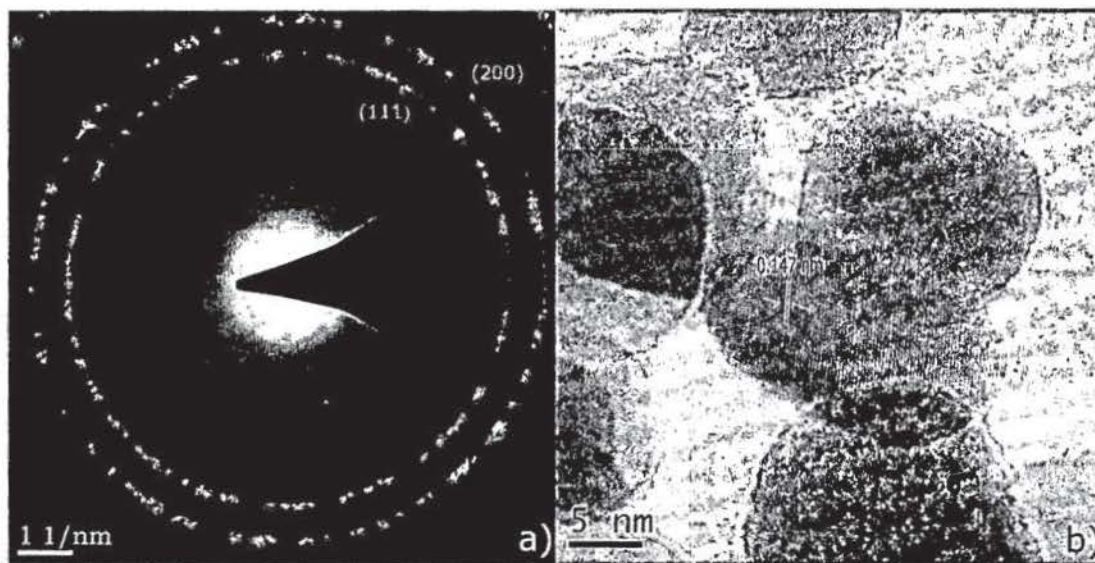
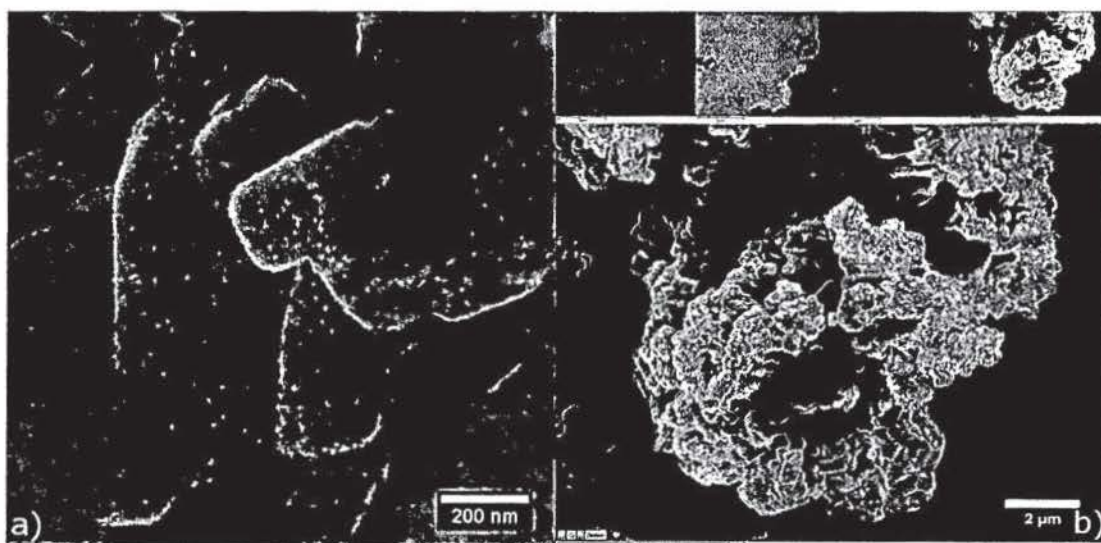


Figura 3.



Figura

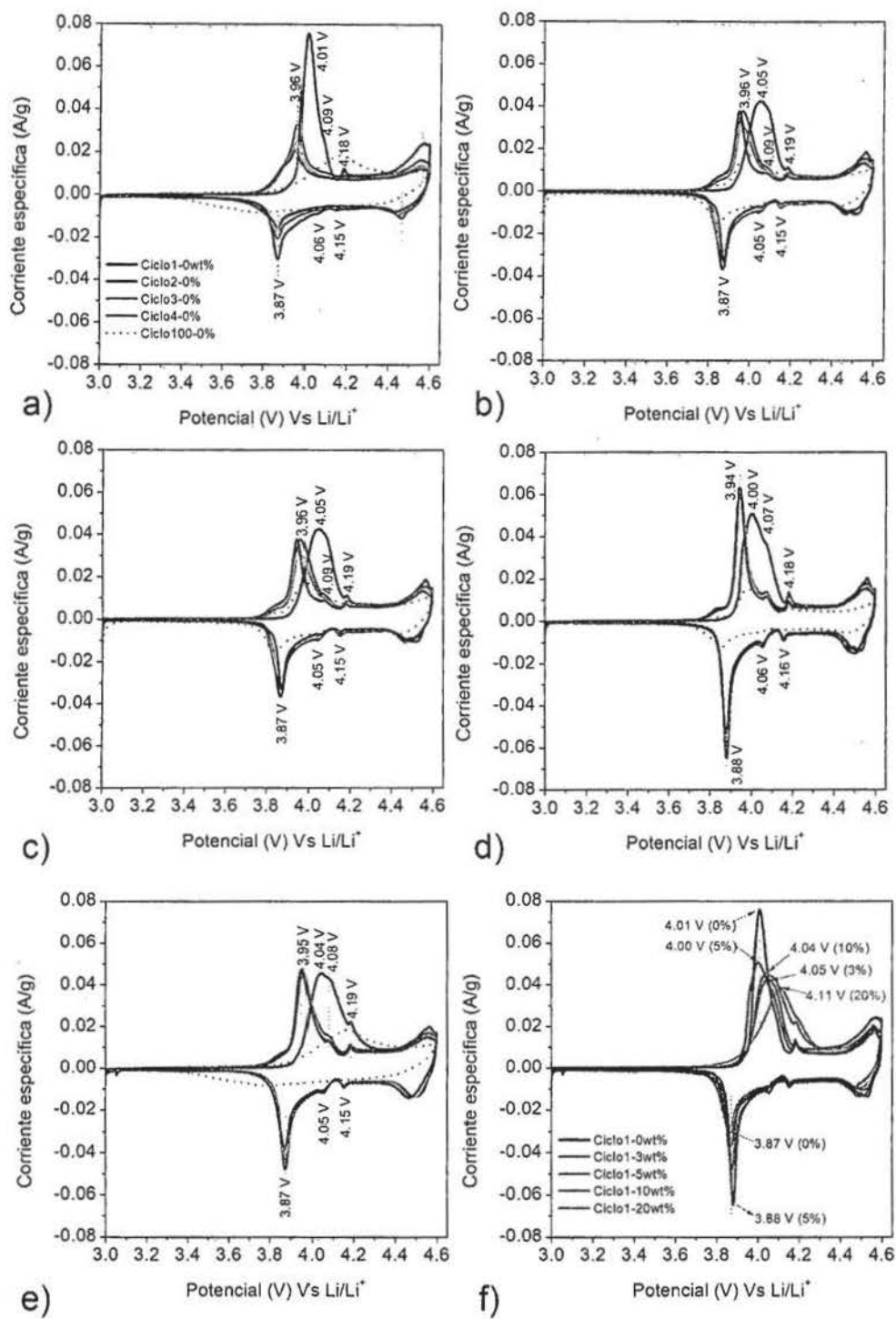


Figura 5.

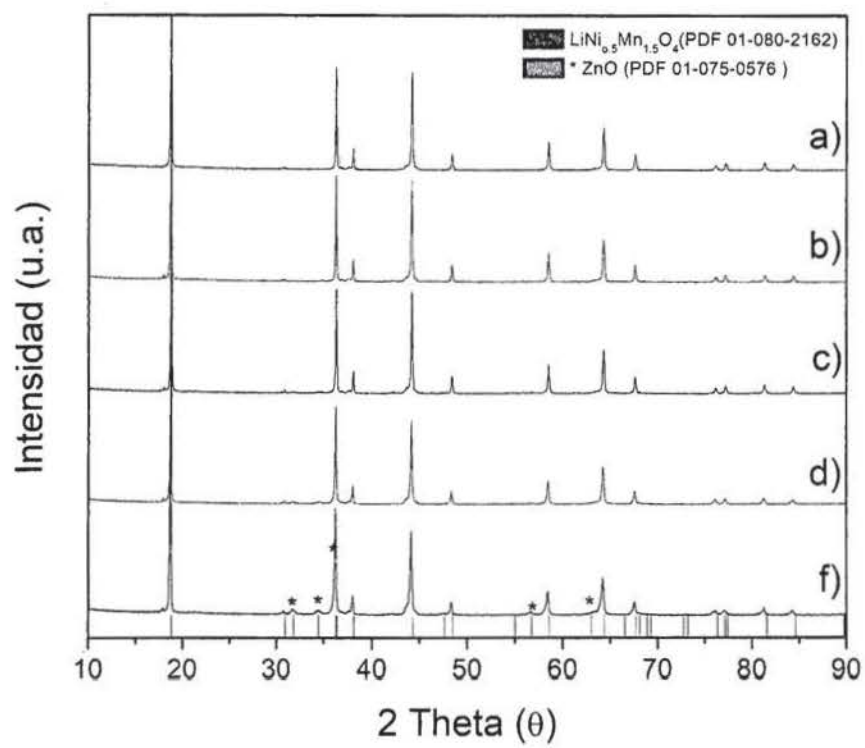


Figura 6.

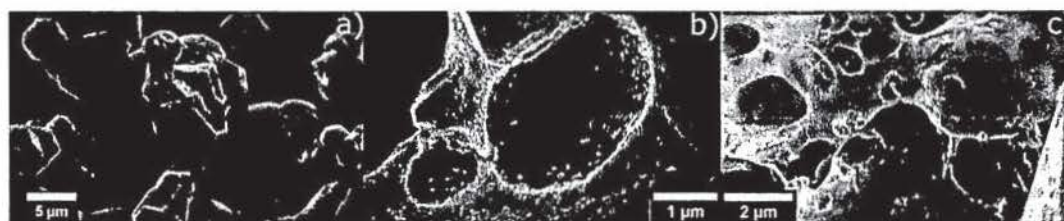


Figura 7

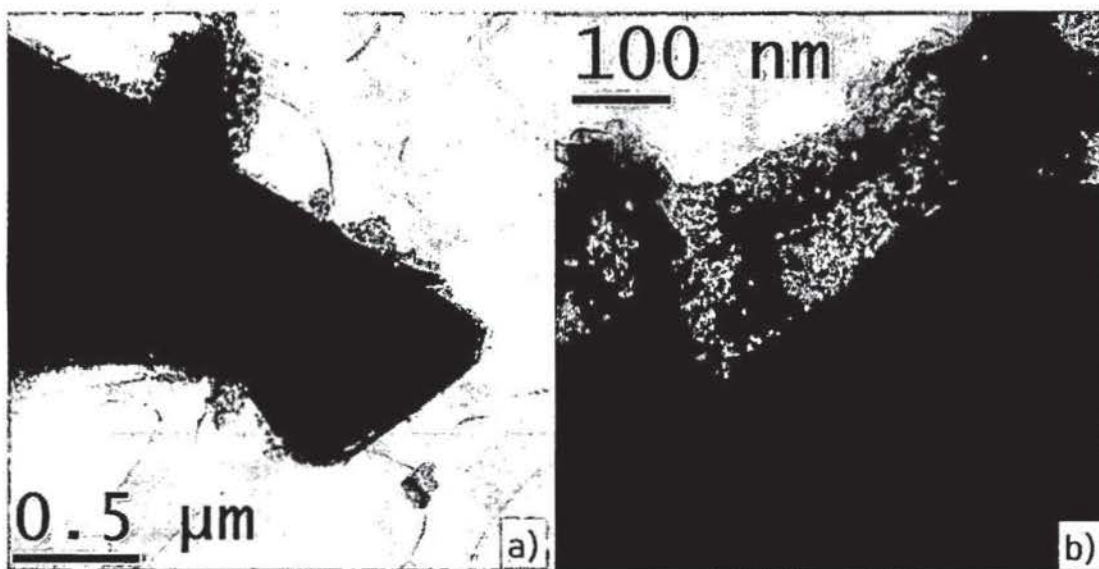


Figura 8

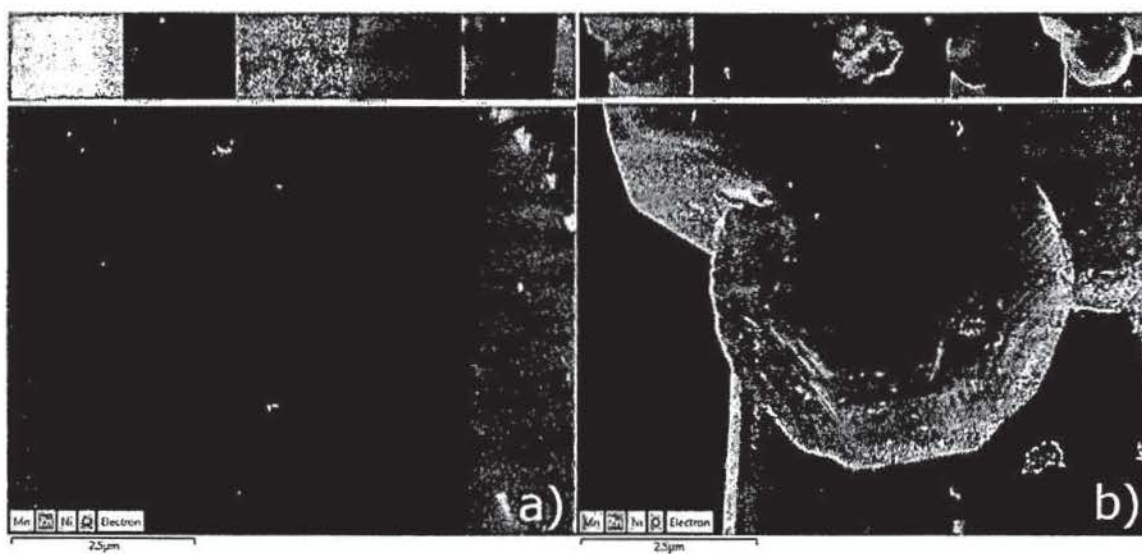


Figura 9

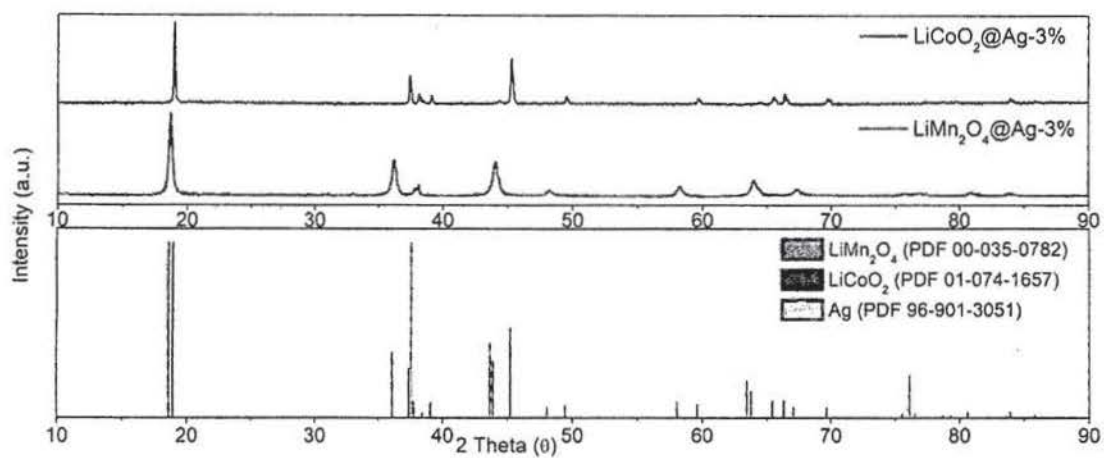


Figura 10.

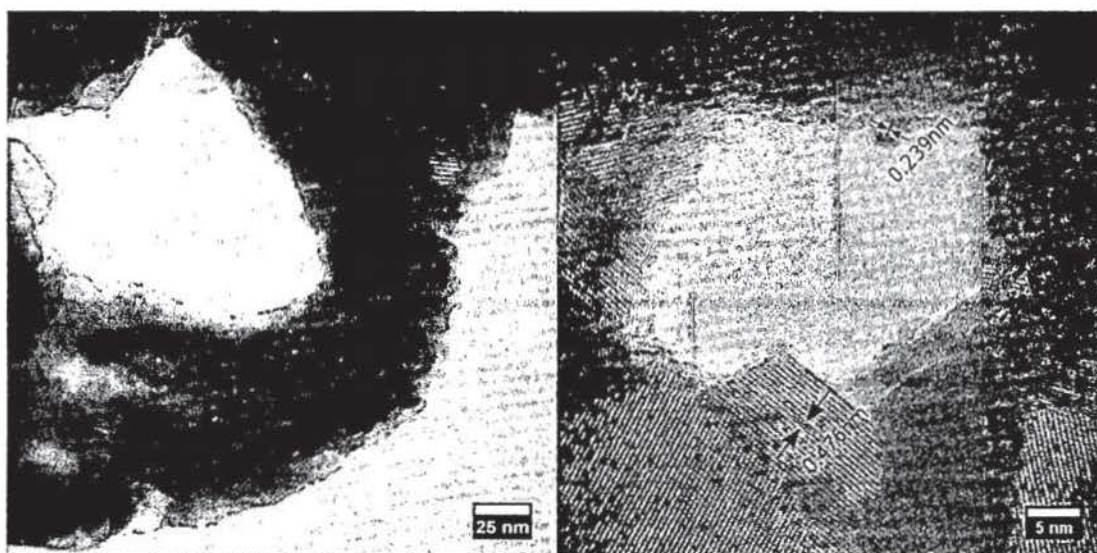


Figura 11.

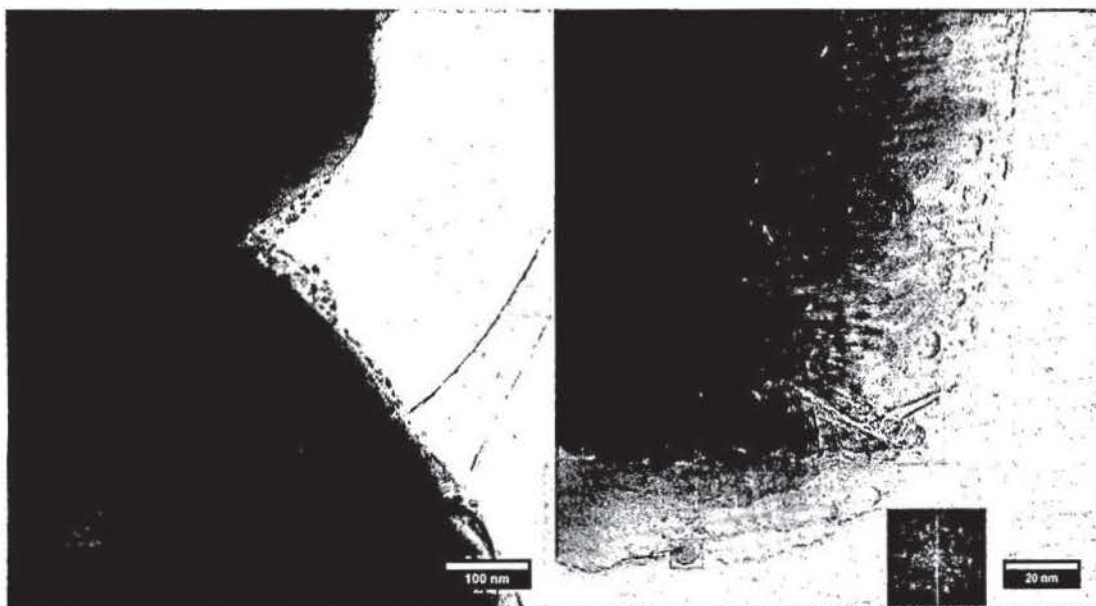


Figura 12.

RESUMEN

La invención provee un método para la preparación de nano-recubrimientos de materiales activos de litio con metales u óxidos de metales, que comprende las etapas de:

a-poner en contacto un material activo de litio con una solución acuosa de una sal de un metal como agente oxidante y un agente combustible, con una relación de agente combustible/agente oxidante (ϕ) característica,

b-llevar a cabo la combustión de la mezcla obtenida en la etapa a) a una temperatura mayor al punto de ignición del agente combustible para obtener un material de litio activo nano recubierto con un metal u óxido de dicho metal.

También, se provee un material activo de litio recubierto mediante dicho método y un cátodo para batería de ion litio, que comprende dicho material activo de litio recubierto con metal u óxido de metal.