

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 821 324**

51 Int. Cl.:

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.08.2016** **PCT/EP2016/069961**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.03.2017** **WO17032789**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.08.2016** **E 16754526 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020** **EP 3341991**

54 Título: **Material activo de electrodo positivo de litio de alta densidad compactada, intermedio y proceso de preparación**

30 Prioridad:

27.08.2015 DK 201500509

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

26.04.2021

73 Titular/es:

HALDOR TOPSØE A/S (100.0%)

Haldor Topsøes Allé 1

2800 Kgs. Lyngby, DK

72 Inventor/es:

VON BÜLOW, JON FOLD;

DAHL, SØREN;

HØJBERG, JONATHAN y

HØJ, JAKOB WEILAND

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 821 324 T3

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

DESCRIPCIÓN

Material activo de electrodo positivo de litio de alta densidad compactada, intermedio y proceso de preparación

5 Antecedentes

La presente invención se refiere a un nuevo proceso de preparación y a un intermedio para la preparación de materiales activos de electrodo positivo de litio para su uso en baterías secundarias de litio.

10 Los materiales activos de electrodo positivo de litio pueden caracterizarse por la fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$, en la que $0,9 \leq x \leq 1,1$, $0,4 \leq y \leq 0,5$ y $0 \leq \delta \leq 0,1$. Dichos materiales se pueden utilizar para, por ejemplo: equipos portátiles (documento US 8.404.381 B2); vehículos eléctricos, sistemas de almacenamiento de energía, unidades auxiliares de potencia (APU) y sistemas de alimentación ininterrumpida (UPS). Los materiales activos de electrodo positivo de litio se consideran un sucesor potencial de los materiales de cátodo de batería secundaria de litio actuales, tales como:

15 LiCoO_2 y LiMn_2O_4 .

Los materiales activos de electrodo positivo de litio se pueden preparar a partir de precursores obtenidos mediante un proceso de coprecipitación. Los precursores y el producto son esféricos debido al proceso de coprecipitación. Electrochimica Acta (2014), páginas 290-296, divulga un material preparado a partir de precursores obtenidos mediante un proceso de coprecipitación seguido de sinterización secuencial (tratamiento térmico) a 500 °C, seguidos de 800 °C. El producto obtenido es altamente cristalino y tiene estructura de espinela después de la primera etapa de tratamiento térmico (500 °C). Se observa una morfología uniforme, una densidad compactada de 2,03 g cm⁻³ y un tamaño de partícula secundaria uniforme de 5,6 µm del producto. Electrochimica Acta (2004), páginas 939-948, establece que una distribución uniforme de partículas esféricas muestra una densidad compactada mayor que las partículas irregulares debido a su mayor fluidez y facilidad de empaquetamiento. Se postula que la morfología jerárquica obtenida y el gran tamaño de partícula secundaria del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ aumentan la densidad compactada.

20

25

Electrochimica Acta (2010), páginas 832-837, también divulga un aumento en el tamaño de partícula secundaria del material de espinela $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ por calcinación del material a temperaturas crecientes, por ejemplo superiores a 800 °C. Según la referencia Electrochimica Acta (2004), páginas 939-948, se puede suponer que el aumento en el tamaño de las partículas aumenta la densidad compactada.

30

Los materiales activos de electrodo positivo de litio también se pueden preparar a partir de precursores obtenidos mezclando mecánicamente materiales de partida para formar una mezcla homogénea, tal como se divulga en los documentos US 8.404.381 B2 y US 7.754.384 B2. El precursor se calienta a 600 °C, se somete a recocido a entre 700 y 950 °C y se enfría en un medio que contiene oxígeno. Se divulga que se requiere la etapa de tratamiento térmico a 600 °C para asegurar que el litio se incorpore bien en el precursor de óxido mixto de manganeso y níquel. También se divulga que la etapa de recocido se realiza generalmente a una temperatura superior a 800 °C para provocar una pérdida de oxígeno mientras se crea la morfología de espinela deseada. Se divulga también que el enfriamiento subsiguiente en un medio que contiene oxígeno permite un retorno parcial de oxígeno. El documento US 7.754.384 B2 no menciona nada con respecto a la densidad compactada del material. También se divulga que se usa un exceso del 1 al 5 por ciento en moles de litio para preparar el precursor.

35

40

J. Electrochem. Soc. (1997) 144, páginas 205-213, también divulga la preparación de espinela $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ a partir de un precursor preparado a partir del mezclado mecánico de materias primas para obtener una mezcla homogénea. El precursor se calienta tres veces en aire a 750 °C y una vez a 800 °C. Se divulga que $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ pierde oxígeno y se desproporciona cuando se calienta por encima de 650 °C; sin embargo, la estequiometría de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ se recupera mediante velocidades de enfriamiento lentas en una atmósfera que contiene oxígeno. No se divulgan tamaños de partícula ni densidades compactadas. También se divulga que la preparación del material en fase de espinela mezclando mecánicamente los materiales de partida para obtener una mezcla homogénea es difícil, y se prefirió un precursor preparado mediante un procedimiento de sol-gel.

45

50

Es deseable aumentar la densidad compactada de los materiales de batería, ya que un aumento en la densidad compactada puede aumentar la densidad de energía de la batería. Además, es deseable producir un material en fase de espinela que corresponde a la fórmula $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ que requiere un menor exceso de materiales de partida caros, tales como materiales que comprenden litio, que puede presentar menos etapas de proceso (etapas de calentamiento) y/o puede aplicarse a cualquier precursor independientemente de su proceso de preparación.

55

El artículo "High-Performance $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ Spinel Controlled by Mn^{3+} Concentration and Site Disorder", Xiao et al., Advanced Materials, Vol. 24, 19 de marzo de 2012, páginas 2109-2116, divulga un procedimiento para sintetizar $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_{4-\delta}$ mediante molido en un molino de bolas de una mezcla de Li_2CO_3 , NiO y MnCO_3 en cantidades estequiométricas durante 4 horas seguido de tratamiento térmico a 900 °C durante 24 horas en aire.

60

El documento JP-2013010677 divulga un procedimiento para preparar un material de electrodo positivo de litio que comprende una estructura de espinela preparada mediante tratamiento térmico en aire.

65

Es un objeto de la presente invención proporcionar un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio y un proceso para preparar un material activo de electrodo positivo de litio de espinela que corresponde a la fórmula $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ que tiene una densidad compactada alta igual o superior a $1,8 \text{ g cm}^{-3}$. Además es deseable que este material tenga una alta capacidad igual o superior a 110 mAhg^{-1} a una corriente de 30 mA g^{-1} y alta estabilidad, en el que la capacidad del material disminuye en no más del 7% a lo largo de 100 ciclos entre 3,5 y 5,0 V a 55°C , y hasta el 2% a lo largo de 100 ciclos entre 3,5 y 5,0 V a temperatura ambiente.

Divulgación de la invención:

Se ha descubierto ahora que los materiales activos de electrodo positivo de litio con una alta densidad compactada y los correspondientes intermedios de alta densidad compactada pueden obtenerse mediante un proceso de preparación del material activo de electrodo positivo de litio que comprende una etapa de calentamiento en una atmósfera reductora.

Un aspecto de la presente invención se refiere a un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio que comprende menos del 80% en peso de fase de espinela y una composición química neta de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$ en la que:

$$0 \leq x \leq 1,1;$$

$$0,4 \leq y \leq 0,5;$$

$$0,1 \leq \delta;$$

y se ha tratado térmicamente en una atmósfera reductora a una temperatura de 300°C a 1200°C . Preferentemente $0,1 < \delta$ y la densidad compactada es igual o superior a $1,8 \text{ g cm}^{-3}$. Aunque no se indica anteriormente ningún límite superior para δ , es evidente que existe un límite superior para δ . Dicho límite superior es inferior a 4; preferentemente, un límite superior de δ es de aproximadamente 1; de forma más preferida el límite superior de δ es de aproximadamente 2. Típicamente, el intermedio de material activo de electrodo positivo de litio comprende entre el 0 y el 70% en peso de fase de espinela, tal como entre el 0 y el 65% en peso de fase de espinela.

El intermedio de material activo de electrodo positivo de litio puede comprender productos formados a partir de materiales de partida que se descomponen parcialmente o totalmente en el tratamiento térmico en una atmósfera reductora a una temperatura de 300°C a 950°C . Estos productos pueden comprender del 1 al 100% en peso de fase de halita; entre el 5 y el 80% en peso de fase de halita. Por ejemplo, puede haber presencia de Ni metálico durante el tratamiento térmico en atmósfera reductora.

Cuando se analiza *ex situ*, la composición de fase del intermedio puede haber cambiado debido a posibles reacciones durante el enfriamiento en un gas reactivo. Dicho gas reactivo podría ser aire. Si solo es posible medir la composición de la fase *ex situ*, el procedimiento más preciso es enfriar la muestra en N_2 líquido inmediatamente después de extraer la muestra del horno caliente.

Cuando $x = 0$ en la composición química neta $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$, todavía no se ha añadido ningún material de partida que contenga Li; el material de partida que contiene Li se añadirá después del tratamiento térmico en una atmósfera reductora; a saber, antes de un tratamiento térmico subsiguiente en una atmósfera no reductora. Para otros valores de x dentro del intervalo $0 \leq x \leq 1,1$, se ha añadido material de partida que contiene Li antes del tratamiento térmico en una atmósfera reductora. Puede haberse añadido sustancialmente todo el material de partida que contiene Li necesario antes del tratamiento térmico en la atmósfera reductora, o se puede añadir algo de material de partida que contiene Li antes del tratamiento térmico en una atmósfera reductora y se puede añadir algo de material de partida que contiene Li después del tratamiento térmico en una atmósfera reductora.

"Fase de espinela" significa una red cristalina en la que los aniones de óxido están dispuestos en una red cúbica compacta y los cationes ocupan algunos o todos los sitios octaédricos y tetraédricos de la red. La simetría de la red de espinela se describe mediante grupos espaciales de P4_332 para la fase catiónica ordenada y Fd-3m para la fase catiónica desordenada con una constante de red a aproximadamente $8,2 \text{ \AA}$. El material de espinela puede encontrarse una sola fase desordenada u ordenada, o en una mezcla de ambas. Adv. Mater. (2012) 24, páginas 2109-2116.

"Fase de halita" significa una red cristalina cúbica compacta en la que los aniones de óxido están dispuestos en una red cúbica compacta y los cationes ocupan los sitios octaédricos en la red. La simetría de la red de halita se describe mediante el grupo espacial de Fm-3m con una constante de red de aproximadamente $4,2 \text{ \AA}$.

La "composición de fase" se determina basándose en patrones de difracción de rayos X adquiridos utilizando un difractómetro X'pert PRO MPD, usando radiación $\text{Cu K}\alpha$. El análisis estructural se realiza utilizando el refinamiento de Rietveld en el programa informático Bruker TOPAS. La composición de las fases se proporciona en % en peso con una incertidumbre típica de 1-2 puntos porcentuales y representa la composición relativa de todas las fases cristalinas. Por lo tanto, las fases amorfas no se incluyen en la composición de las fases.

El material que comprende el intermedio de material activo de electrodo positivo de litio también puede comprender fases separadas que contienen solo Li como catión, tales como, pero sin limitación, Li_2CO_3 y LiOH que se hayan podido añadir antes del tratamiento térmico en atmósfera reductora y que no estén totalmente descompuestos. Ninguna de dichas fases de Li está incluida en la composición química neta del intermedio, ya que dichas fases de Li no forman parte del intermedio de material activo. Por tanto, el término "fase de Li" significa una fase distinta en la que el único metal/catión es Li.

La expresión de que el intermedio de material activo de electrodo positivo de litio ha sido "tratado térmicamente en una atmósfera reductora a una temperatura especificada" significa que el intermedio de material activo de electrodo positivo de litio se ha calentado durante un intervalo de tiempo suficiente para que el intermedio alcance al menos sustancialmente la temperatura especificada en una atmósfera reductora.

Una forma de realización de la presente invención se refiere a un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio, en el que $0,9 \leq x \leq 1,1$ en la composición química neta $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$.

Los otros valores, y y δ , son los indicados anteriormente, a saber: $0,4 \leq y \leq 0,5$; y $0,1 \leq \delta$. En esta forma de realización, sustancialmente todo el material de partida de Li necesario se ha añadido antes del tratamiento térmico en la atmósfera reductora.

Una forma de realización de la presente invención se refiere a materiales activos de electrodo positivo de litio preparados mediante un nuevo intermedio de material activo de electrodo positivo de litio en el que la densidad compactada del intermedio es igual o superior a $1,8 \text{ g cm}^{-3}$. Preferentemente, la densidad compactada del intermedio es igual o superior a $2,0 \text{ g cm}^{-3}$; igual o superior a $2,2 \text{ g cm}^{-3}$; igual o superior a $2,4 \text{ g cm}^{-3}$; o igual o superior a $2,6 \text{ g cm}^{-3}$.

En una forma de realización, el precursor del intermedio de material activo de electrodo positivo de litio se ha producido a partir de dos o más materiales de partida, habiéndose descompuesto los materiales de partida parcialmente o totalmente mediante tratamiento térmico. Dichos materiales de partida son, por ejemplo, un carbonato de manganeso y níquel y un carbonato de litio, o un carbonato de manganeso y níquel y un hidróxido de litio, o un hidróxido de manganeso y níquel y un hidróxido de litio, o un hidróxido de manganeso y níquel y un carbonato de litio, o un óxido de manganeso y un carbonato de níquel y un carbonato de litio.

En una forma de realización, el intermedio comprende además hasta un 2% en moles de otros elementos además de Li, Ni, Mn y O. Dichos elementos pueden ser, por ejemplo, uno o más de los siguientes: B, N, F, Mg, Al, Si, P, S, Ca, Ti, Cr, Fe, Co, Cu, Zn, Zr, Mo, Sn, W, cualquier mezcla de los mismos o cualquier composición química que contenga uno o más de estos compuestos. Los dopantes pueden originarse por adición o por impurezas en los materiales de partida.

Otro aspecto de la invención se refiere a un proceso para la preparación de un material activo de electrodo positivo de litio de tipo espinela para una batería secundaria de alto voltaje en el que el cátodo funciona totalmente o parcialmente por encima de 4,4 V frente a Li/Li^+ , que comprende las etapas siguientes:

a. Tratamiento térmico de un precursor en una atmósfera reductora a una temperatura de 300°C a 1200°C para obtener un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio que tiene una composición química neta de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$ en la que: $0 \leq x \leq 1,1$, $0,4 \leq y \leq 0,5$, $0,1 \leq \delta$;

b. Tratamiento térmico del producto de la etapa a. en una atmósfera no reductora a una temperatura de 700°C a 1200°C ;

en el que la masa del producto de la etapa b., a saber, el material activo de electrodo positivo de litio, aumenta en al menos un 0,25% en comparación con la masa del producto de la etapa a., a saber, el intermedio de material activo de electrodo positivo de litio. El aumento de la masa del producto de la etapa b. en comparación con el producto de la etapa a. se debe a la oxidación del material activo de electrodo positivo de litio intermedio de la etapa a. que tiene lugar durante la etapa b.

El producto de las etapas a. y b. opcionalmente pueden enfriarse después del calentamiento y, una vez enfriado, puede aislarse. Alternativamente, el proceso que comprende las etapas: a. y b. puede realizarse de forma consecutiva, sin enfriar y los productos de la etapa a. o b. no se aíslan. Las etapas a. y b. pueden repetirse si es necesario.

La masa del producto de la etapa b., a saber, el material activo de electrodo positivo de litio, puede aumentar en al menos el 0,75%, al menos el 1,0%, al menos el 1,5%, al menos el 2,0%, al menos el 4,0%, al menos el 8,0%, en comparación con la masa del producto de la etapa a., a saber, el intermedio de material activo de electrodo positivo de litio.

"Tratamiento térmico" significa tratar un material a una temperatura o un intervalo de temperatura para obtener la cristalinidad deseada. Se pretende que la temperatura o el intervalo de temperatura represente la temperatura del

material que se está tratando térmicamente. Las temperaturas típicas de tratamiento térmico son aproximadamente 500 °C, aproximadamente 600 °C, aproximadamente 700 °C, aproximadamente 800 °C, aproximadamente 900 °C, aproximadamente 1000 °C y los intervalos de temperatura son de aproximadamente 300 a aproximadamente 1200 °C; de aproximadamente 500 a aproximadamente 1000 °C; de 650 a 950 °C. El término "tratamiento térmico a una temperatura de entre X e Y °C" no pretende limitarse a una temperatura específica entre X e Y; en cambio, el término también abarca el tratamiento térmico a un intervalo de temperaturas dentro del intervalo de temperatura de X a Y durante el periodo de tiempo del calentamiento.

"Enfriamiento" significa tratar un material a una temperatura o un intervalo de temperaturas que se reduce gradualmente para reducir la temperatura del material. Las condiciones de enfriamiento típicas son enfriar entre 1 °C y 5 °C por minuto cuando se reduce la temperatura de 900 °C a 700 °C. Opcionalmente, el material se puede enfriar a, por ejemplo, 600 °C, 500 °C, 400 °C, 300 °C, 200 °C, 100 °C, 50 °C, temperatura ambiente (es decir, aproximadamente 25 °C).

En formas de realización del proceso, la temperatura de la etapa a. se encuentra entre 300 °C y 950 °C, preferentemente entre 400 °C y 750 °C, de forma más preferida entre 550 °C y 650 °C. En formas de realización del proceso, la temperatura de la etapa b. se encuentra entre 800 °C y 1200 °C, preferentemente entre 900 °C y 1200 °C, de forma más preferida entre 950 °C y 1150 °C.

En una forma de realización del proceso, la atmósfera reductora es una composición gaseosa seleccionada del grupo de nitrógeno, menos del 15% en volumen de oxígeno en un gas inerte, aire e hidrógeno, aire y monóxido de carbono, aire y dióxido de carbono, aire y metanol, y mezclas de los mismos. Preferentemente, la atmósfera reductora comprende menos del 5% en volumen de oxígeno, de forma más preferida menos del 3% en volumen de oxígeno y de forma incluso más preferida menos del 1% en volumen de oxígeno. De forma más preferida, la cantidad de oxígeno en la atmósfera reductora es incluso menor, tal como inferior a 1000 ppm y de la forma más preferida inferior a 10 ppm.

"Precursor" significa una composición preparada mezclando mecánicamente o coprecipitando materiales de partida para obtener una mezcla homogénea (Journal of Power Sources (2013) 238, 245 - 250); mezclando una fuente de litio con una composición preparada mezclando mecánicamente materiales de partida para obtener una mezcla homogénea (Journal of Power Sources (2013) 238, 245 - 250); o mezclando una fuente de litio con una composición preparada por coprecipitación de materias primas (Electrochimica Acta (2014) 115, 290 - 296).

Los materiales de partida se seleccionan de entre uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en óxido metálico, carbonato metálico, oxalato metálico, acetato metálico, nitrato metálico, sulfato metálico, hidróxido metálico y metales puros; en los que el metal se selecciona del grupo que consiste en níquel (Ni), manganeso (Mn) y litio (Li) y mezclas de los mismos. Preferentemente, los materiales de partida se seleccionan de entre uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en óxido de manganeso, óxido de níquel, carbonato de manganeso, carbonato de níquel, sulfato de manganeso, sulfato de níquel, nitrato de manganeso, nitrato de níquel, hidróxido de litio, carbonato de litio y mezclas de los mismos. Los estados de oxidación de los metales de los materiales de partida pueden variar; por ejemplo MnO, Mn₃O₄, Mn₂O₃, MnO₂, Mn(OH), MnOOH, Ni(OH)₂, NiOOH.

"Intermedio" significa un producto de una etapa que no es la etapa final del proceso. Por ejemplo, el producto de la etapa a. es un intermedio del proceso que comprende las etapas a. y b. dado que el producto de la etapa a. se utiliza en la etapa b. siguiente.

En una forma de realización, la atmósfera reductora se crea añadiendo una sustancia a la composición precursora, mediante la descomposición del precursor o añadiendo una composición gaseosa a la atmósfera con el fin de eliminar la totalidad o parte de cualquier especie oxidante presente en la atmósfera. Preferentemente, no puede penetrar aire ambiental en el recipiente de reacción.

"Atmósfera reductora" significa una atmósfera que desplaza el equilibrio termodinámico del sólido hacia una distribución de fases con un estado de oxidación promedio de los metales inferior al de la fase de espinela a la temperatura de tratamiento térmico correspondiente, es decir, el estado de oxidación promedio de Mn y Ni es inferior o igual a +3,4 en el caso en el que $x = 1$ y $\delta = 0,1$ en la fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$. La atmósfera reductora puede proporcionarse por medio del tipo de gas presente dentro del recipiente de reacción durante el calentamiento. Este gas puede proporcionarse mediante la presencia de un gas reductor; por ejemplo, el gas reductor puede ser uno o más gases seleccionados del grupo de: hidrógeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, nitrógeno, menos del 15% en volumen de oxígeno en un gas inerte y mezclas de los mismos. Se pretende que la expresión "menos del 15% en volumen de oxígeno en un gas inerte" abarque el intervalo desde el 0% en volumen de oxígeno, correspondiente a un gas inerte sin oxígeno, hasta el 15% en volumen de oxígeno en un gas inerte. Preferentemente, la cantidad de oxígeno en la atmósfera reductora es baja, por ejemplo inferior a 1000 ppm y de la forma más preferida inferior a 10 ppm. Normalmente, no se añadirá oxígeno a la atmósfera; sin embargo, se puede formar oxígeno durante el calentamiento.

"Gas inerte" significa un gas que no participa en el proceso. Los ejemplos de gases inertes comprenden uno o más gases seleccionados del grupo de: argón, nitrógeno, helio y mezclas de los mismos.

Además, se pretende que el término "atmósfera reductora" comprenda una composición que comprende dos o más gases, en la que un gas se considera un gas de atmósfera no reductora cuando se utiliza independientemente de otros gases, y un segundo gas o sustancia que disminuye el potencial oxidante de la mezcla de gases. La capacidad reductora total de la atmósfera corresponde a una atmósfera reductora. Dicha composición puede seleccionarse del grupo que comprende: nitrógeno, menos del 15% en volumen de oxígeno en un gas inerte, aire e hidrógeno, aire y CO, aire y metanol, aire y dióxido de carbono.

Además, se puede obtener una "atmósfera reductora" añadiendo una sustancia a la composición precursora o añadiendo una composición gaseosa a la atmósfera para eliminar la totalidad o parte de cualquier especie oxidante presente en la atmósfera del recipiente de reacción durante el calentamiento. La sustancia se puede añadir al precursor durante la preparación del precursor o antes del tratamiento térmico. La sustancia puede ser cualquier material que se pueda oxidar y preferentemente que comprenda carbono; por ejemplo, la sustancia puede ser uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en grafito, ácido acético, negro de humo, ácido oxálico, fibras de madera y materiales plásticos.

"Atmósfera no reductora" significa una atmósfera que desplaza el equilibrio termodinámico del sólido hacia la fase de espinela cuando la temperatura es inferior a 700 °C; un ejemplo es que una atmósfera no reductora por debajo de 700 °C puede cambiar el estado de oxidación promedio de Mn y Ni de un valor inferior o igual a +3,4 a un valor de +3,5 en el caso en el que $x = 1$ en la fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$. Dicho cambio en el estado de oxidación medio de Mn y Ni corresponde a un cambio en δ de $\delta \geq 0,1$ a $\delta = 0$.

En una forma de realización, la atmósfera no reductora es una composición gaseosa seleccionada del grupo que consiste en aire y una composición que comprende al menos el 5% en volumen de oxígeno en un gas inerte. La atmósfera no reductora puede proporcionarse mediante el tipo de gas presente dentro del recipiente de reacción durante el calentamiento. Preferentemente, el gas no reductor es aire.

El material activo de electrodo positivo de litio tiene una capacidad de descarga específica inicial igual o superior a 110 mAhg⁻¹; igual o superior a 120 mAhg⁻¹; igual o superior a 125 mAhg⁻¹; igual o superior a 130 mAhg⁻¹. Cuando se descarga utilizando una corriente de 30 mA g⁻¹. Las capacidades de descarga y las corrientes de descarga en el presente documento se establecen como valores específicos basados en la masa del material activo.

La capacidad específica del material activo de electrodo positivo de litio disminuye en no más del 7% a lo largo de 100 ciclos de carga-descarga entre 3,5 y 5,0 V; disminuye en no más del 5% a lo largo de 100 ciclos de carga-descarga entre 3,5 y 5,0 V cuando se realiza un ciclo a 55 °C con corrientes de carga y descarga de 74 mA g⁻¹ y 148 mA g⁻¹, respectivamente. Los tipos de celda y los parámetros de ensayo se proporcionan en los ejemplos.

La capacidad específica del material activo de electrodo positivo de litio disminuye en no más del 2% a lo largo de 100 ciclos de carga-descarga entre 3,5 y 5,0 V; disminuye en no más del 1% a lo largo de 100 ciclos de carga-descarga entre 3,5 y 5,0 V cuando se realiza un ciclo a temperatura ambiente con corrientes de carga y descarga de 74 mA g⁻¹ y 148 mA g⁻¹, respectivamente. Los tipos de celda y los parámetros de ensayo se proporcionan en los ejemplos.

El proceso se refiere también a un material activo de electrodo positivo de litio con una densidad compactada igual o superior a 1,8 g cm⁻³; de 1,8 a 3,5 g cm⁻³; de 2,0 a 3,5 g cm⁻³; de 2,1 a 3,5 g cm⁻³.

"Densidad compactada" es el término utilizado para describir la densidad aparente de un polvo (o sólido granulado) después de la consolidación/compresión prescrita en términos de "golpeteo" del recipiente que contiene el polvo un número medido de veces, generalmente desde una altura predeterminada. El procedimiento de "golpeteo" se describe mejor como "acción de levantar y dejar caer". Golpeteo, en este contexto, no debe confundirse con apisonamiento, golpeo lateral o vibración. El procedimiento de medición puede afectar al valor de la densidad compactada y, por lo tanto, se debe utilizar el mismo procedimiento al comparar densidades compactadas de diferentes materiales. Las densidades compactadas de la presente invención se miden pesando un cilindro de medición antes y después de la adición de al menos 10 g de polvo para anotar la masa de material añadido, sometiendo después el cilindro a un golpeteo sobre la mesa durante algún tiempo y, a continuación, leyendo el volumen del material compactado. Normalmente el golpeteo deberá continuar hasta que un golpeteo adicional no proporcione ningún cambio adicional en el volumen. Solo como ejemplo, el golpeteo puede ser de aproximadamente 120 o 180 veces, llevadas a cabo durante un minuto.

Para materiales activos de electrodo positivo de litio preparados a partir del tratamiento térmico de un precursor preparado mezclando mecánicamente materiales de partida para obtener una mezcla homogénea, se puede preparar el intermedio de material activo de electrodo positivo de litio (el producto de la etapa a.) de forma que se obtenga una distribución de tamaño de partícula D10 superior a 100 µm, D50 superior a 250 µm y D90 superior a 800 µm; preferentemente una D10 de aproximadamente 10 µm, una D50 de aproximadamente 20 µm y una D90 de aproximadamente 30 µm.

El proceso se refiere además a un material activo de electrodo positivo de litio preparado a partir del tratamiento térmico de un precursor preparado mezclando mecánicamente los materiales de partida para obtener una mezcla homogénea en la que el tamaño de partícula secundario del producto de la etapa b. puede prepararse de forma que se obtenga una distribución de tamaño de partícula D10 superior a 100 μm , D50 superior a 250 μm y D90 superior a 800 μm ; preferentemente una D10 de aproximadamente 10 μm , una D50 de aproximadamente 20 μm y una D90 de aproximadamente 30 μm .

Los valores de distribución del tamaño de partícula D10, D50 y D90 se definen y se miden tal como se describe por Jillavenkatesa A, Dapkunas S J, Lin-Sien Lum: Particle Size Characterization, Publicación especial del NIST (National Institute of Standards and Technology) 960-1, 2001.

En una forma de realización, el precursor se prepara mediante uno o más procesos seleccionados del grupo que consiste en mezclar mecánicamente materiales de partida para obtener una mezcla homogénea, mezclar un material de partida de litio con una composición preparada mezclando mecánicamente o coprecipitando materiales de partida para obtener una mezcla homogénea.

Una forma de realización del proceso de la invención se refiere a un material activo de electrodo positivo de litio que comprende al menos el 95% en peso de fase de espinela $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$; $0,9 \leq x \leq 1,1$ y $0,4 \leq y \leq 0,5$.

Otro aspecto de la invención se refiere a materiales activos de electrodo positivo preparados según el proceso de la presente invención. Un aspecto de la invención se refiere a materiales activos de electrodo positivo de litio preparados mediante un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio novedoso de la invención.

Otro aspecto más de la invención se refiere al uso del material activo de electrodo positivo preparado según el proceso de la presente invención para una batería secundaria.

Ejemplos:

A continuación se describen formas de realización ejemplares y no limitantes de la invención. El ejemplo A describe un procedimiento de ensayo electroquímico, mientras que los ejemplos 1-11 se refieren a procedimientos de preparación y caracterización del intermedio.

Breve descripción de las figuras:

La figura 1 muestra las densidades compactadas de los productos de cada etapa (a.-c.) para los ejemplos 1-3 y 7;

La figura 2 muestra la variación de la cantidad de fase de espinela de los productos de las etapas a.-c. de los ejemplos 1-3 y 7;

La figura 3 muestra la composición de fases del intermedio de material activo de electrodo positivo de litio para las muestras A-G del ejemplo 8;

La figura 4 muestra la variación de la densidad compactada del producto de muestras A-G del ejemplo 8;

La figura 5 muestra una curva de análisis termogravimétrico (TGA) de una oxidación de un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio.

La figura 6 muestra la distribución del tamaño de partícula secundaria del intermedio del material activo de electrodo positivo de litio después de la primera etapa de calentamiento (etapa a.) del ejemplo 11;

Las figuras 7a y 7b muestran imágenes SEM del intermedio de material activo de electrodo positivo de litio (producto de la etapa a.) de los ejemplos 1 y 7, respectivamente;

Las figuras 8 y 9 muestran ensayos de potencia y ensayos de ciclos electroquímicos a 25 °C y 55 °C de los materiales activos de electrodo positivo de litio descritos en los ejemplos 1, 7 y 11; y

Las figuras 10 y 11 muestran curvas de voltaje de ciclos electroquímicos específicos a 25 °C y 55 °C de los materiales activos de electrodo positivo de litio descritos en los ejemplos 1, 7 y 11.

Ejemplo A: Procedimiento de ensayo electroquímico de materiales activos de electrodo positivo de litio preparados según los ejemplos 1, 7 y 11:

Se han realizado ensayos electroquímicos en pilas de botón tipo 2032, utilizando electrodos positivos de material compuesto finos y electrodos negativos metálicos de litio (semiceldas). Los electrodos positivos de material compuesto finos se prepararon mezclando a fondo el 84% en peso de material activo de electrodo positivo de litio (preparado

según los ejemplos 1, 7 y 11) con el 8% en peso de negro de humo Super C65 (Timcal) y el 8% en peso de aglutinante PVdF (difluoruro de polivinilideno, Sigma Aldrich) en NMP (N-metil-pirrolidona) para formar una suspensión. Las suspensiones se extendieron sobre láminas de aluminio revestidas con carbono utilizando una racleta con un hueco de 100 μm y se secaron durante 12 horas a 80 $^{\circ}\text{C}$ para formar películas. Se cortaron electrodos con un diámetro de 14 mm y una carga de aproximadamente 4 mg de material activo de electrodo positivo de litio de las películas secas, se prensaron en una prensa peletizadora hidráulica (diámetro 20 mm; 5 toneladas) y se sometieron a 10 horas de secado a 120 $^{\circ}\text{C}$ al vacío en una caja de guantes rellena de argón.

Las pilas de botón se ensamblaron en una caja de guantes rellena de argón (< 1 ppm de O_2 y H_2O) utilizando dos separadores poliméricos (Toray V25EKD y Freudenberg FS2192-11SG) y electrolito que contiene LiPF_6 1 molar en EC:DMC (1:1 en peso). Se utilizaron dos discos de litio de 135 μm de espesor como contraelectrodos y la presión en las celdas se reguló con un espaciador de disco de acero inoxidable y un resorte de disco en el lado del electrodo negativo.

La inserción y la extracción electroquímica de litio se supervisaron con un sistema de registro de datos de ciclos automático (Mac-cor) que operaba en modo galvanostático.

Se programó un ensayo de potencia para ejecutar los ciclos siguientes: 3 ciclos de 0,2 C/0,2 C (carga/descarga), 3 ciclos de 0,5 C/0,2 C, 5 ciclos de 0,5 C/0,5 C, 5 ciclos de 0,5 C/1 C, 5 ciclos de 0,5 C/2 C, 5 ciclos de 0,5 C/5 C, 5 ciclos de 0,5 C/10 C, y después ciclos de 0,5 C/1 C con un ciclo de 0,2 C/0,2 C cada vigésimo ciclo. Las velocidades de C se calcularon basándose en la capacidad específica teórica del material de 148 mAhg^{-1} de forma que, por ejemplo, 0,2 C corresponda a 29,6 mA g^{-1} y 10 C corresponda a 1,48 A g^{-1} .

Ejemplo 1: Procedimiento de preparación de material activo de electrodo positivo de litio

Se pesaron Mn_3O_4 (240 g que corresponden a 3,16 mol de Mn), $\text{Ni}(\text{OH})_x(\text{CO}_3)_y$ básico (131 g que corresponden a 0,92 mol de Ni), Li_2CO_3 (76,8 g que corresponden a 2,08 mol de Li) y se molieron con bolas (600 rpm durante 30 min con rotación inversa) en un molino planetario de bolas. Después, la mezcla se secó a 120 $^{\circ}\text{C}$ durante 12 horas. Se añadió grafito [0,86 g; grafito C-ENERGY (bajo contenido en Fe) de TimCal] a la mezcla de materiales de partida (40 g) y se mezcló en un mortero durante 15 min para obtener un precursor. El precursor se calentó (etapa a.) en un crisol de 50 ml con tapa durante 3 horas a 900 $^{\circ}\text{C}$, operación seguida de enfriamiento de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta temperatura ambiente. Tras el enfriamiento, el producto se había contraído formando una masa dura que se deshizo en un mortero. Después de un molido adicional durante 15 min se obtuvo una D50 de aproximadamente 250 μm . La densidad compactada del material fue de 2,7 g cm^{-3} .

El intermedio de material activo de electrodo positivo de litio se calentó por segunda vez (etapa b.) durante 3 horas en aire a 900 $^{\circ}\text{C}$, operación seguida de enfriamiento hasta temperatura ambiente. La densidad compactada del material fue de 2,4 g cm^{-3} .

En los ejemplos 1-3, 7 y 11 (correspondientes a las tablas 1-3 y 8) se ha añadido una etapa adicional c. La etapa c. comprende calentar el producto de la etapa b por tercera vez durante 10 horas a 900 $^{\circ}\text{C}$ con enfriamiento lento hasta 700 $^{\circ}\text{C}$ (1 $^{\circ}\text{C}$ por minuto), seguido de enfriamiento a temperatura ambiente. La densidad compactada del material fue de 2,1 g cm^{-3} (D50 de aproximadamente 70 μm). La composición de fase del material activo de electrodo positivo de litio obtenido comprendía más del 95% en peso de fase de espinela.

Tabla 1:

Etapas	Atmósfera de calentamiento	Tiempo de calentamiento (horas)	Densidad compactada (g cm^{-3})	Rendimiento (%)	Cambio de masa (%)	Espinela (% en peso)
a.	Reductora	3	2,7	79,6 %	N/A	< 80
b.	No reductora	3	2,4	81,4%	1,8	> 80
c.	No reductora	10	2,1	82,9%	1,5	> 95

"Espinela" significa fase de espinela.

"Rendimiento" significa la masa del producto de las etapas a, b o c en comparación con la masa total de los materiales de partida, excluidas las sustancias añadidas para crear la atmósfera reductora; es decir, grafito para los ejemplos 1-3 y 7.

"Cambio de masa" significa la diferencia de masa entre los productos de la etapa a. y b., o b. y c. con respecto a la masa de los materiales de partida.

El cambio de masa entre la masa del intermedio obtenido después del primer calentamiento (etapa a.) en atmósfera reductora y el material obtenido después del segundo calentamiento en atmósfera no reductora (etapa b.) es del +1,8%. El cambio de masa total entre los productos de las etapas a. y c. es del +3,3%. Un aumento de masa del +3,3% corresponde a un cambio en δ de 0,4 en la fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$.

Ejemplo 2: Procedimiento de preparación de material activo de electrodo positivo de litio

Se siguió el procedimiento descrito en el ejemplo 1; los tiempos de calentamiento se variaron tal como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2:

Etapas	Atmósfera de calentamiento	Tiempo de calentamiento (horas)	Densidad compactada (g cm^{-3})	Rendimiento (%)	Cambio de masa (%)	Espinela (% en peso)
a.	Reductora	3	2,6	79,8	N/A	< 80
b.	No reductora	10	2,2	82,2	2,4	> 80
c.	No reductora	10	2,0	83,1	0,9	> 95

El cambio de masa entre la masa del intermedio obtenido después del primer calentamiento en atmósfera reductora y el material obtenido después del segundo calentamiento en atmósfera no reductora es del 2,4%. El cambio de masa total entre los productos de las etapas a. y c. es del +3,3%. Un aumento de masa del +3,3% corresponde a un cambio en δ de 0,4 en la fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$.

Ejemplo 3: Procedimiento de preparación de material activo de electrodo positivo de litio

Se siguió el procedimiento descrito en el ejemplo 1; los tiempos de calentamiento se variaron como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3:

Etapas	Atmósfera de calentamiento	Tiempo de calentamiento (horas)	Densidad compactada (g cm^{-3})	Rendimiento (%)	Cambio de masa (%)	Espinela (% en peso)
a.	Reductora	10	2,0	82,5	N/A	< 90
b.	No reductora	10	1,9	82,9	0,4	> 90
c.	No reductora	3	1,9	83,0	0,1	> 95

El cambio de masa entre la masa del intermedio obtenido después del primer calentamiento en atmósfera reductora y el material obtenido después del segundo calentamiento en atmósfera no reductora es del +0,4%. El cambio de masa total entre los productos de las etapas a. y c. es del +0,5%. Un aumento de masa del +0,5% corresponde a un cambio en δ de 0,06 en la fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$.

Debe indicarse que la primera etapa de calentamiento (etapa a.) del ejemplo 3 tiene una duración de 10 horas, en comparación con 3 horas para los ejemplos 1 y 2. El ejemplo 3 tiene una mayor cantidad de material intermedio en la fase de espinela que los ejemplos 1 y 2; esta cantidad de material de espinela viene provocada por un cambio en la concentración de la atmósfera reductora a lo largo del tiempo; por lo tanto, el material que se calienta durante más tiempo experimenta una atmósfera menos reductora (más oxidante) a medida que avanza el calentamiento. Por lo tanto, la fase de espinela del intermedio corresponde a la concentración de especies oxidantes en la atmósfera reductora, en lugar de corresponder directamente a la duración del calentamiento.

Ejemplo 4: Procedimiento de preparación de precursor para material activo de electrodo positivo de litio mediante coprecipitación

Se preparó una solución metálica de NiSO_4 y MnSO_4 con una relación atómica Ni:Mn de 1:3 disolviendo 258 g de $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 521 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 1775 g de agua. En un matraz aparte, se preparó una solución alcalina disolviendo 2862 g de $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ y 68 g de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en 2995 g de agua. El ácido y la base se añaden por separado a un reactor de tanque con agitación continua provisto de agitación vigorosa (650 rpm) y una temperatura de 50 °C. El volumen del reactor era de 1 litro.

El producto se retiró en continuo del reactor, de forma que el tiempo de residencia de los reactantes en el reactor fuera de 30 minutos.

Ejemplo 5: Procedimiento de preparación de material activo de electrodo positivo de litio

Se mezclan precursores en forma de 5626 g de carbonato de Mn y Ni coprecipitado con una relación atómica Ni:Mn de 1:3 y 884 g de Li_2CO_3 (correspondientes a una relación Li:Ni/Mn de 1:2) con etanol para formar una suspensión viscosa. La suspensión se agita en un agitador de pintura durante 3 min a fin de obtener una desaglomeración completa y un mezclado de los materiales particulados. La suspensión se vierte en bandejas y se deja secar a 80 °C. El material seco se desaglomera adicionalmente agitando en un agitador de pintura durante 1 min a fin de obtener una mezcla en polvo homogénea y fluida.

La mezcla en polvo se sinteriza en un horno de mufla con flujo de nitrógeno. El perfil de calentamiento se proporciona en la tabla 4.

Tabla 4:

Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Permanencia (horas)	Gas	Flujo de gas (l/min)
TA-260	2		Nitrógeno	0,5
260-450	0,5		Nitrógeno	0,5
450-700	2		Nitrógeno	0,5
700		2,5	Nitrógeno	0,5
700		4	Aire	0,5
700-TA	enfriamiento natural		Aire	0,5

Este producto intermedio se desaglomera agitando durante 6 min en un agitador de pintura y se hace pasar a través de un tamiz de 45 micrómetros. El polvo se sinteriza en un horno estándar en aire según el perfil de calentamiento proporcionado en la tabla 5. El polvo se distribuye en crisoles de alúmina.

Tabla 5:

Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Permanencia (horas)	Gas	Flujo de gas (l/min)
TA-900	5		Aire	2
900		14	Aire	2
900-700	2,5		Aire	2
700		4	Aire	2
700-TA	enfriamiento natural		Aire	2

El polvo se desaglomera nuevamente agitando durante 6 minutos en un agitador de pintura y se hace pasar a través de un tamiz de 45 micrómetros, lo que da como resultado un material activo de electrodo positivo de litio que consiste en el 96,6% en peso de fase de espinela, el 2,9% en peso de fase O_3 y el 0,5% en peso de fase de halita. Se determinó que la densidad compactada era de 2,4 g cm^{-3} .

Ejemplo 6: Procedimiento de preparación de material activo de electrodo positivo de litio

Se mezclan precursores en forma de 5.626 g de carbonato de Mn y Ni coprecipitado con una relación atómica Ni:Mn de 1:3 y 884 g de Li_2CO_3 (correspondientes a una relación Li:Ni/Mn de 1:2) con etanol para formar una suspensión viscosa. La suspensión se agita en un agitador de pintura durante 3 min a fin de obtener una desaglomeración completa y un mezclado de los materiales particulados. La suspensión se vierte en bandejas y se deja secar a 80 °C. El material seco se desaglomera adicionalmente agitando en un agitador de pintura durante 1 min para obtener una mezcla en polvo homogénea y fluida.

La mezcla en polvo se sinteriza en un horno de mufla con flujo de nitrógeno. El perfil de calentamiento se proporciona en la tabla 6.

Tabla 6:

Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Permanencia (horas)	Gas	Flujo de gas (l/min)
TA-260	2		Nitrógeno	0,5
260-450	0,5		Nitrógeno	0,5
450-700	2		Nitrógeno	0,5
700		2,5	Nitrógeno	0,5
700-TA	enfriamiento natural		Nitrógeno	0,5

5 Este producto intermedio se sinteriza en un horno estándar al aire según el perfil de calentamiento proporcionado en la tabla 7. El material se distribuye en crisoles de alúmina.

Tabla 7:

Temperatura (°C)	Rampa (°C/min)	Permanencia (horas)	Gas	Flujo de gas (l/min)
TA-700	5		Aire	8
700		6	Aire	8
700-900	5		Aire	8
900		14	Aire	8
900-700	2,5		Aire	8
700		4	Aire	8
700-TA	enfriamiento natural		Aire	8

10 El polvo se desaglomera agitando durante 6 min en un agitador de pintura y se pasa a través de un tamiz de 45 micrómetros dando como resultado un material activo de electrodo positivo de litio que consiste en el 96,2% en peso de fase de espinela, el 2,8% en peso de fase O3 y el 1,0% en peso de fase de halita. Se determinó que la densidad compactada era de $2,4 \text{ g cm}^{-3}$.

15 **Ejemplo 7:** Ejemplo comparativo

Se siguió el procedimiento descrito en el ejemplo 1; sin embargo, la atmósfera de las etapas a., b. y c. era en todos los casos no reductora. Los tiempos de calentamiento se variaron tal como se muestra en la tabla 8.

20

Tabla 8:

Etapas	Atmósfera de calentamiento	Tiempo de calentamiento (horas)	Densidad compactada (g cm^{-3})	Rendimiento (%)	Cambio de masa (%)	Espinela (% en peso)
a.	No reductora	3	1,5	82,8	N/A	> 95
b.	No reductora	3	1,5	82,9	+0,1%	> 95
c.	No reductora	10	1,6	82,8	-0,1%	> 95

25 El cambio de masa entre la masa del intermedio obtenido después del primer calentamiento en atmósfera no reductora (etapa a.) y el material obtenido después del segundo calentamiento en atmósfera no reductora (etapa b.) es del +0,1%. El cambio de masa total entre los productos de las etapas a. y c. es del +0,0%. Un aumento de masa del 0% corresponde a un valor constante de δ en la fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$.

30 La figura 1 muestra las densidades compactadas de los productos de cada etapa (a.-c.) para los ejemplos 1-3 y 7. La figura 1 ilustra que los ejemplos 1-3 muestran densidades compactadas excepcionales para el producto de cada etapa. El ejemplo 7 ilustra el ligero aumento ($0,1 \text{ g cm}^{-3}$) en la densidad compactada con el tiempo cuando se calienta.

La figura 2 muestra la variación de la cantidad de fase de espinela de los productos de las etapas a.-c. de los ejemplos 1-3 y 7. Los ejemplos 1 y 2 muestran una cantidad significativamente menor de fase de espinela, el 60% en peso y el

65% en peso respectivamente, en el intermedio de material activo de electrodo positivo de litio (producto de la etapa a.).

La figura 7a muestra una imagen SEM del intermedio de material activo de electrodo positivo de litio (producto de la etapa a.) del ejemplo 1; es decir, cuando la etapa a. se lleva a cabo en atmósfera reductora.

La figura 7b muestra una imagen SEM del intermedio de material activo de electrodo positivo de litio (producto de la etapa a.) del ejemplo comparativo 7; es decir, cuando la etapa a. se lleva a cabo en atmósfera no reductora.

Ejemplo 8

Se repitió el ejemplo 3 con cantidades variables de grafito presente en el precursor, véase la tabla 9.

Tabla 9: Cantidad de grafito presente en el precursor del ejemplo 3

Muestra	Grafito (g)
A - Ejemplo comparativo	0,0
B	0,2
C	0,4
D	0,6
E	0,8
F	1,0
G	3,0

La figura 3 muestra la composición de fases del intermedio de material activo de electrodo positivo de litio para las muestras A-G del ejemplo 8. La figura 3 muestra la correlación entre la composición de fases del intermedio de material activo de electrodo positivo de litio (producto de la etapa a.) y la cantidad de oxígeno presente en la atmósfera reductora. El carbono presente en la composición reacciona con oxígeno en la atmósfera del crisol sellado y forma un compuesto de carbono y oxígeno tal como monóxido de carbono o dióxido de carbono. El aumento de la cantidad de grafito presente en la composición que se va a calcinar en una atmósfera reductora se correlaciona con la reducción de la cantidad de oxígeno presente en la atmósfera reductora. La figura 3 ilustra que el aumento de grafito (es decir, la disminución del oxígeno presente en la atmósfera del proceso) da como resultado un producto que comprende un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio (producto de la etapa a.) que comprende fases de óxido metálico tales como LiMnO_2 y Mn_3O_4 , e impurezas tales como NiO/MnO en estructura de tipo halita y otras soluciones sólidas de tipo halita de la forma $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}$ para x superior o igual a 0 e inferior o igual a 1 [por ejemplo: MnO , $\text{Mn}_2\text{Ni}_3\text{O}_5$, $\text{Mn}_4\text{Ni}_6\text{O}_{10}$].

La figura 4 muestra la variación de la densidad compactada del producto de las muestras A-G del ejemplo 8.

De forma similar a la figura 3, la figura 4 ilustra la correlación entre la disminución del porcentaje de oxígeno en la atmósfera de la atmósfera reductora y la densidad compactada del material del producto del ejemplo 8.

Ejemplo 9: Mediciones de XRD *in situ* durante la síntesis

Distribución de fases durante el proceso de tratamiento térmico determinada por XRD *in situ*. Una muestra de 0,2 g de precursores de carbonatos mixtos se calienta a 1 °C/min en atmósfera de nitrógeno y en aire, respectivamente, en una instalación de difracción de rayos X *in situ*. Se realizaron exploraciones XRD a intervalos de 50 °C desde 25 °C a 900 °C. El ensamblaje de fases se identificó y se cuantificó utilizando el refinamiento de Rietveld en cada etapa de temperatura. Los resultados se proporcionan en las tablas 10 y 11.

Tabla 10: Distribución de fases de precursores de carbonatos mixtos durante un proceso de tratamiento térmico en nitrógeno. Las fracciones de fase se enumeran como fracciones relativas en peso, determinadas por refinamiento de Rietveld. En todas las estructuras enumeradas, M representa Mn, Ni o una mezcla de los mismos y $0 \leq x \leq 1$.

Temp [°C]	Li_2CO_3	MCO_3	$\text{Li}_x\text{M}_2\text{O}_4$	M_3O_4 (s)	M_3O_4 (h)	Li_xMO	Ni
25	22	78					
50	22	78					
100	22	78					
150	23	77					

Temp [°C]	Li ₂ CO ₃	MCO ₃	Li _x M ₂ O ₄	M ₃ O ₄ (s)	M ₃ O ₄ (h)	Li _x MO	Ni
200	25	75					
250	27	73					
300	32	68					
350	25		25	37		14	
400	18		24	51		8	
450	7		50	25		17	
500	4		54	24		18	
550	5		47		14	34	
600	6		15		16	64	
650						100	
700						99	1
750						98	2
800						97	3
850						97	3
900						98	2
25						97	3

Tabla 11: Distribución de fases de precursores de carbonatos mixtos durante un proceso de tratamiento térmico en aire. Las fracciones de fase se enumeran como fracciones relativas en peso, determinadas por refinamiento de Rietveld. En todas las estructuras enumeradas, M representa Mn, Ni o una mezcla de los mismos y $0 \leq x \leq 1$.

5

Temp [°C]	Li ₂ CO ₃	MCO ₃	Li _x M ₂ O ₄	M ₃ O ₄ (s)	Li _x M ₂ O ₃	Li _x MO	Ni
25	17	83					
50	17	83					
100	17	83					
150	17	83					
200	20	80					
250	20	80					
300	21	79					
350	24	76					
400	11		34	14	41		
450	5		60	2	33		
500	2		71	1	26		
550			75	5	20		
600			76	9	15		
650			80	13	7		
700			82	16		2	
750			80	16		4	
800			80	12		8	
850			72	11		17	
900			54	16		30	
25			94	3		3	

"Li₂CO₃" significa una red cristalina descrita por el grupo espacial C2/c con parámetros de red a , b , c y β de aproximadamente 8,4 Å, 5,0 Å, 6,2 Å y 115°, respectivamente.

"MCO₃" significa una red cristalina descrita por el grupo espacial R-3c con parámetros de red a y b de aproximadamente 4,8 Å y 15,5 Å, respectivamente.

5 "Li_xM₂O₄" significa una red cristalina descrita por los grupos espaciales P4₃32 y Fd-3m para la fase ordenada y desordenada de cationes, respectivamente, con un parámetro de red a de aproximadamente 8,2 Å.

"M₂O₃" significa una red cristalina descrita por el grupo espacial R-3R con parámetros de red a y b de aproximadamente 5,4 Å y 54,1 Å, respectivamente.

10 "M₃O₄ (s)" significa una red cristalina descrita por el grupo espacial Fd-3mS con un parámetro de red a de aproximadamente 8,4 Å.

15 "M₃O₄ (h)" significa una red cristalina descrita por el grupo espacial I41/amdZ con parámetros de red a y c de aproximadamente 5,8 Å y 9,5 Å, respectivamente.

"Li_xMO" significa una red cristalina descrita por el grupo espacial Fm-3m con un parámetro de red a de aproximadamente 4,2 Å. En algunos casos, dos fases de Li_xMO se identifican con valores ligeramente diferentes del parámetro de red a.

20 "Ni" significa una red cristalina descrita por el grupo espacial Fm-3m con un parámetro de red a de aproximadamente 3,6 Å.

25 "Li₂CO₃" y "MCO₃" describen el precursor, "Li_xM₂O₄" y "M₃O₄ (s)" describen dos fases de espinela diferentes, "Li_xMO" describe las fases de halita y "Ni" describe níquel metálico.

Ejemplo 10: Aumento de peso del producto intermedio durante el tratamiento térmico en aire

30 La figura 5 muestra una medición por TGA de la oxidación (tratamiento térmico en aire) del producto de un proceso de tratamiento térmico en atmósfera reductora de temperatura ambiente a 900 °C y de nuevo a temperatura ambiente. Dicho producto es un ejemplo de un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio. Se analizó una muestra de 1 g con un flujo de aire de 150 ml/min y una velocidad de calentamiento de 5 °C/min.

35 El peso aumenta durante todo el calentamiento, excepto en el intervalo de 500 °C a 600 °C, en el que predomina la descomposición Li₂CO₃. El aumento de peso es una característica del intermedio de material activo de electrodo positivo de litio, pero la cantidad puede variar dependiendo de la preparación y la cantidad de precursor de Li que se descompondrá durante el tratamiento térmico. La tabla 12 muestra la masa en cuatro puntos característicos durante la medición. Se observa que la descomposición de Li₂CO₃ asciende a al menos el 4,05% en peso. La ganancia de peso mínima por oxidación asciende, por lo tanto, al 4,81% en peso. La ganancia neta de peso por oxidación del 0,76% en peso está enmascarada por la contribución de la pérdida por descomposición de Li₂CO₃ en el intervalo de temperatura de 300-600 °C.

Tabla 12: Peso de un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio durante tratamiento térmico en aire

	Temp [°C]	Masa [mg]	Ganancia [mg]	Pérdida [mg]
1	30	1000,0		
2	470	1031,8	31,8	
3	580	991,3		40,5
4	30	1007,6	16,3	
Total			48,1 (4,81%)	40,5 (4,05%)

Ejemplo 11: Procedimiento de preparación de material activo de electrodo positivo de litio

Se siguió el procedimiento del ejemplo 1; sin embargo, se añadió ácido acético [glacial, Sigma Aldrich] a la mezcla de materiales de partida en lugar de grafito. El material activo de electrodo positivo de litio producido de esta forma tenía una densidad compactada de 1,9 g cm⁻³ y el 98% en peso de fase de espinela.

50 El material se sometió a un ensayo de ciclos de carga-descarga; se obtuvo una capacidad de descarga inicial específica de 130 mAhg⁻¹ y una estabilidad de menos del 7% de disminución en la capacidad de descarga después de 100 ciclos entre 3,5- 5,0 V a 55 °C.

55 La figura 6 muestra la distribución del tamaño de partícula secundaria del material de electrodo positivo de litio intermedio después de la primera etapa de calentamiento (etapa a.) del ejemplo 11. Después de un ligero molido, el material tiene una distribución del tamaño de partícula correspondiente a una D10 superior a 100 µm, una D50 superior

a 250 μm y una D90 superior a 800 μm (línea discontinua). Después de un molido adicional y de una clasificación (tamizado) a menos de 150 μm , se obtienen una D10 de aproximadamente 30 μm , una D50 de aproximadamente 120 μm y una D90 de aproximadamente 200 μm (línea continua).

5 *Tabla 13: Ensayo de potencia (ciclo 9-31) y ensayo de ciclo electroquímico (a partir del ciclo 32) a 25 °C y 55 °C*

Temperatura del ensayo de potencia	Atmósfera en la etapa de calentamiento a.	Ejemplo	Pérdida de capacidad por 100 ciclos	Capacidad de potencia
25	No reductora	7	2,3%	71%
25	Reductora	11	1,4%	-
25	Reductora	1	1,1%	85%
55	No reductora	7	7,9%	76%
55	Reductora	11	4,2%	85%
55	Reductora	1	3,9%	83%

10 "Capacidad de potencia" significa la capacidad de descarga específica disponible a 1,48 Ag^{-1} (10 C) en comparación con la capacidad de descarga específica disponible a 148 $\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ (1 C). El ensayo se midió entre 3,5 y 5,0 V a velocidades de descarga y carga según el ejemplo A.

15 La figura 8 muestra un ensayo de potencia (ciclos 9-31) y un ensayo de ciclo electroquímico (a partir del ciclo 32) a 25 °C. Los materiales activos del electrodo positivo de litio descritos en los ejemplos 1 y 11 tienen una estabilidad excepcional en la que la capacidad del material activo de electrodo positivo de litio disminuye en no más del 2% durante 100 ciclos entre 3,5 y 5,0 V a 25 °C a velocidades de descarga y carga según el ejemplo A. Este es significativamente mejor que el producto descrito en el ejemplo comparativo 7.

20 La figura 9 muestra el ensayo de potencia (ciclos 9-31) y el ensayo de ciclo electroquímico (a partir del ciclo 32) a 55 °C. Los materiales activos del electrodo positivo de litio descritos en los ejemplos 1 y 11 (con grafito y ácido acético) tienen una buena estabilidad en la que la capacidad del material activo de electrodo positivo de litio disminuye alrededor del 4% durante 100 ciclos entre 3,5 y 5,0 V a 55 °C. El material activo de electrodo positivo de litio descrito en el ejemplo comparativo 7 (sin atmósfera reductora) tiene una estabilidad mucho menor del 7,9% de disminución de la capacidad durante 100 ciclos. El ensayo se realiza según el ejemplo A.

25 La figura 10 muestra las curvas de voltaje del ciclo electroquímico específico 3 (0,2 C/0,2 C) y del ciclo 33 y 100 (ambos 0,5 C/1,0 C) a 25 °C de los materiales activos de electrodo positivo de litio descritos en los ejemplos 1, 7 y 11. El ensayo se realiza según el ejemplo A.

30 La figura 11 muestra las curvas de voltaje del ciclo electroquímico específico 3 (0,2 C/0,2 C) y del ciclo 33 y 150 (ambos 0,5 C/1,0 C) a 55 °C de los materiales activos de electrodo positivo de litio descritos en los ejemplos 1, 7 y 11. El ensayo se realiza según el ejemplo A.

REIVINDICACIONES

1. Un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio que comprende menos del 80% en peso de fase de espinela y que tiene una composición química neta de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$ en el que:

$$0 \leq x \leq 1,1;$$

$$0,4 \leq y \leq 0,5;$$

$$0,1 \leq \delta;$$

y se ha tratado térmicamente en una atmósfera reductora a una temperatura de entre 300 °C y 1200 °C.

2. Un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio según la reivindicación 1, en el que $0,9 \leq x \leq 1,1$ en la composición química $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$.

3. Un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio según la reivindicación 1 o 2, en el que la densidad compactada del intermedio es igual o superior a 1,8 g cm⁻³.

4. Un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, habiéndose producido dicho intermedio a partir de dos o más materiales de partida y en el que dichos materiales de partida se han descompuesto parcialmente o totalmente mediante tratamiento térmico.

5. Un intermedio de material activo de electrodo positivo de litio según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además hasta el 2% en moles de uno o más elementos distintos de Li, Ni, Mn y O.

6. Un proceso para la preparación de un material activo de electrodo positivo de espinela de litio para una batería secundaria de alto voltaje, en el que el cátodo se opera totalmente o parcialmente por encima de 4,4 V frente a Li/Li⁺, comprendiendo dicho proceso las etapas siguientes:

a. Tratar térmicamente un precursor en una atmósfera reductora a una temperatura entre 300 °C y 1200 °C para obtener el intermedio de material activo de electrodo positivo de litio que tiene una composición química neta de $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-\delta}$ en la que: $0 \leq x \leq 1,1$, $0,4 \leq y \leq 0,5$, $0,1 \leq \delta$;

b. Tratar térmicamente el producto de la etapa a. en una atmósfera no reductora a una temperatura de entre 700 °C y 1200 °C;

en el que la masa del producto de la etapa b. aumenta en al menos el 0,25% en comparación con la masa del producto de la etapa a.

7. Un proceso según la reivindicación 6, en el que la masa del producto de la etapa b. aumenta en al menos el 0,75% en comparación con la masa del producto de la etapa a.

8. Un proceso según la reivindicación 6 o 7, en el que la temperatura de la etapa a. se encuentra entre 300 °C y 950 °C, preferentemente entre 400 °C y 750 °C, de forma más preferida entre 550 °C y 650 °C.

9. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en el que la temperatura de la etapa b. se encuentra entre 800 °C y 1200 °C, preferentemente entre 900 °C y 1200 °C, de forma más preferida entre 950 °C y 1150 °C.

10. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en el que la atmósfera reductora es una composición gaseosa seleccionada del grupo de nitrógeno, menos de 5% en volumen de oxígeno en un gas inerte, aire e hidrógeno, aire y monóxido de carbono, aire y metanol, aire y dióxido de carbono y mezclas de los mismos.

11. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 10, en el que la atmósfera reductora se crea añadiendo una sustancia a la composición precursora, por descomposición del precursor o añadiendo una composición gaseosa a la atmósfera para eliminar la totalidad o parte de cualquier especie oxidante presente en la atmósfera.

12. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 11, en el que la atmósfera no reductora es una composición gaseosa seleccionada del grupo que consiste en aire y una composición que comprende al menos el 5% en volumen de oxígeno en un gas inerte.

13. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 12, en el que el material activo de electrodo positivo de litio tiene una capacidad superior a 110 mAhg⁻¹.

14. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 13, en el que la capacidad del material activo de electrodo positivo de litio disminuye en no más del 7% a lo largo de 100 ciclos entre 3,5 y 5,0 V a 55 °C.

15. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 14, en el que el producto de la etapa b. tiene una densidad compactada igual o superior a $1,8 \text{ g cm}^{-3}$.
- 5 16. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 15, en el que el tamaño de partícula secundario del producto de las etapas a. y b. tiene una D10 superior a $100 \text{ }\mu\text{m}$, una D50 superior a $250 \text{ }\mu\text{m}$ y una D90 superior a $800 \text{ }\mu\text{m}$.
- 10 17. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 16, en el que el precursor se prepara mediante uno o más procesos seleccionados del grupo que consiste en mezclar mecánicamente materiales de partida para obtener una mezcla homogénea, mezclar un material de partida de litio con una composición preparada ya sea mezclando mecánicamente o coprecipitando materiales de partida para obtener una mezcla homogénea.
- 15 18. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 17, en el que el material activo de electrodo positivo comprende al menos el 95% en peso de fase de espinela $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$; en la que $0,9 \leq x \leq 1,1$ y $0,4 \leq y \leq 0,5$.
19. Material activo de electrodo positivo preparado según cualquiera de las reivindicaciones 6 a 18.
- 20 20. Uso del material activo de electrodo positivo según la reivindicación 19 para una batería secundaria.

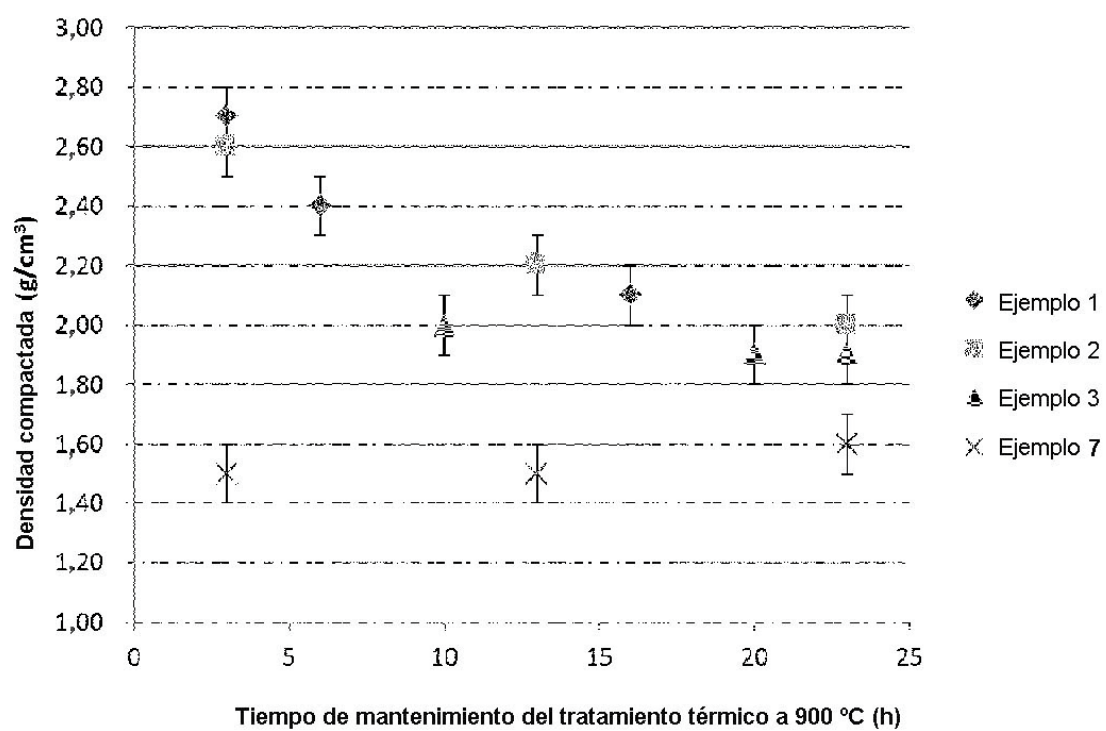


Fig. 1

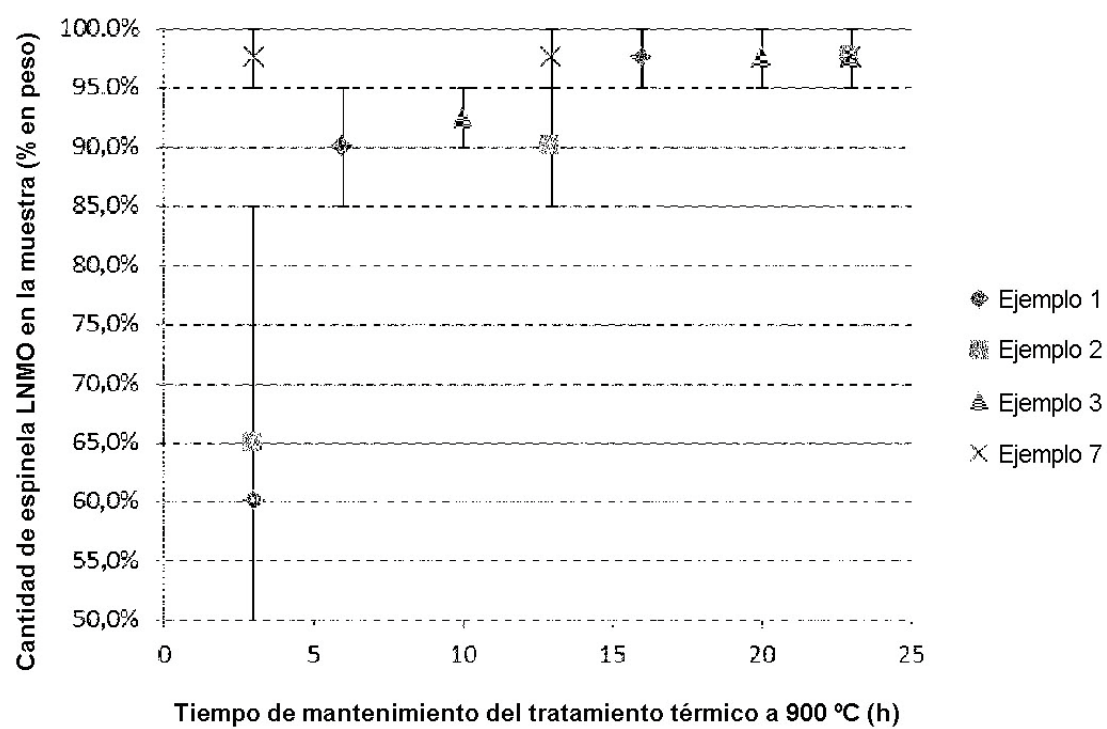


Fig. 2

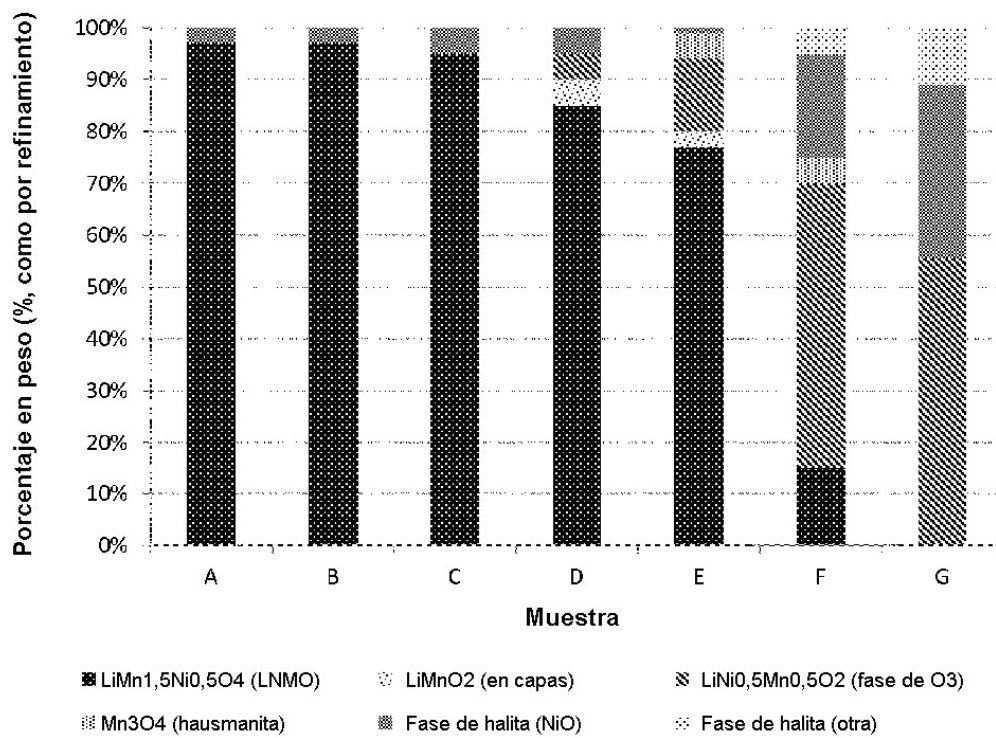


Fig. 3

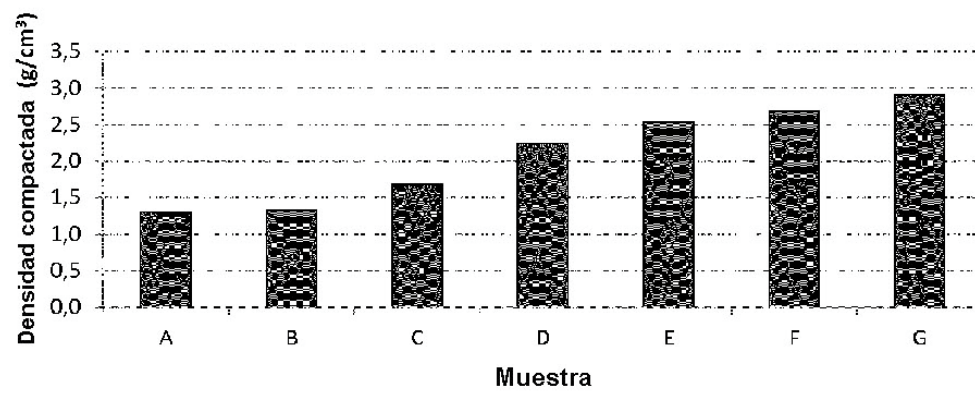


Fig. 4

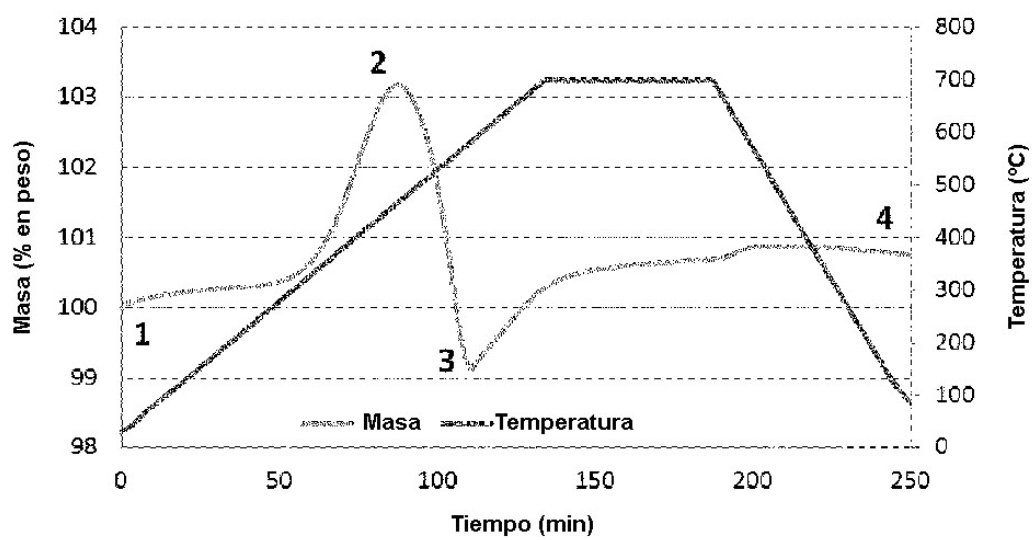


Fig. 5

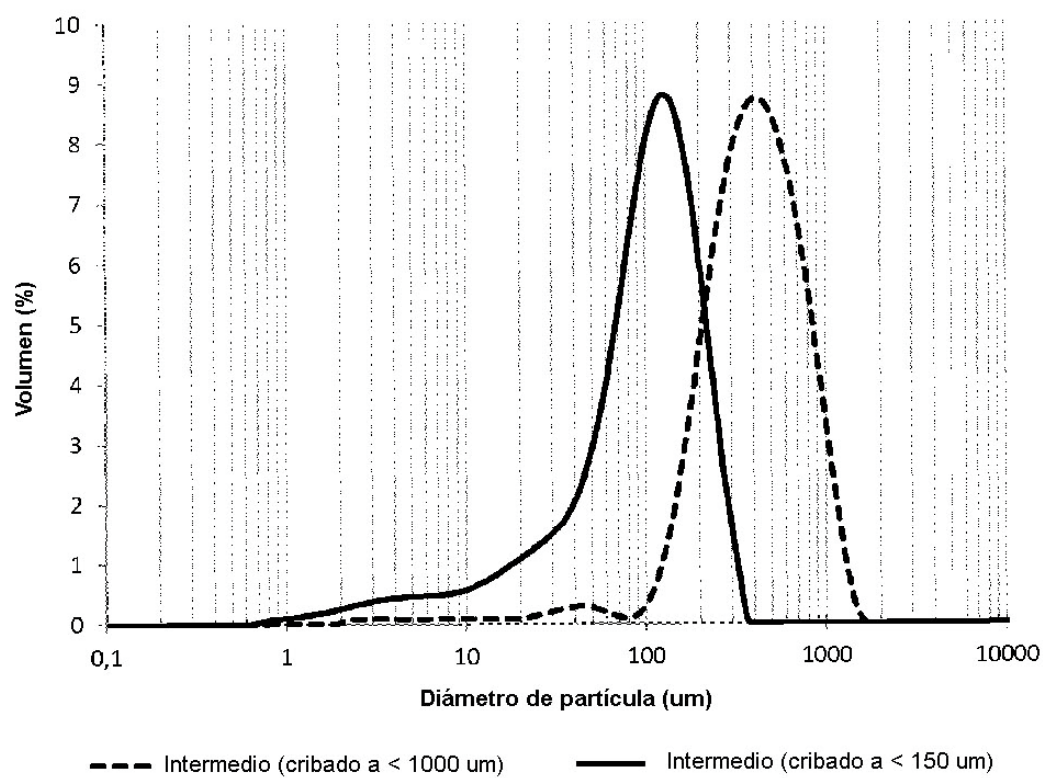


Fig. 6

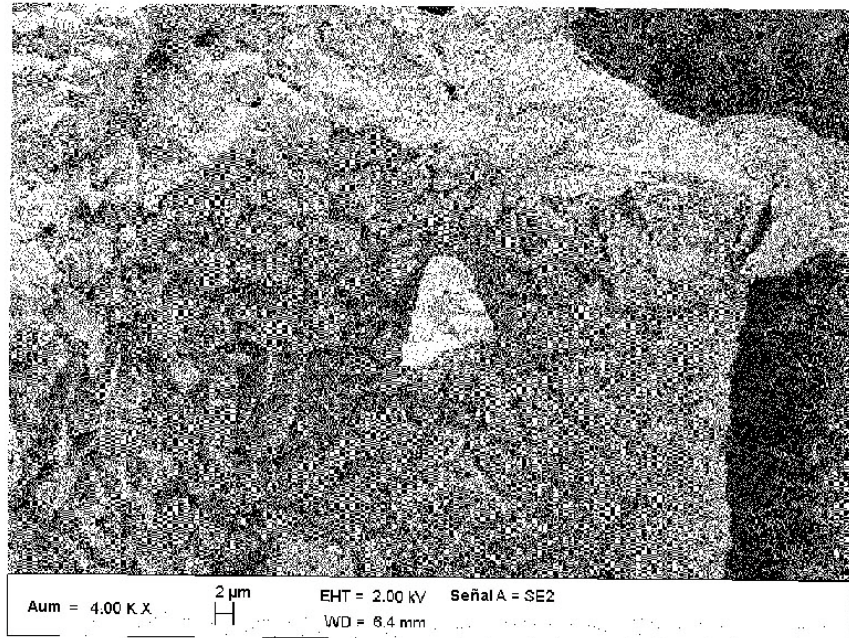


Fig. 7a

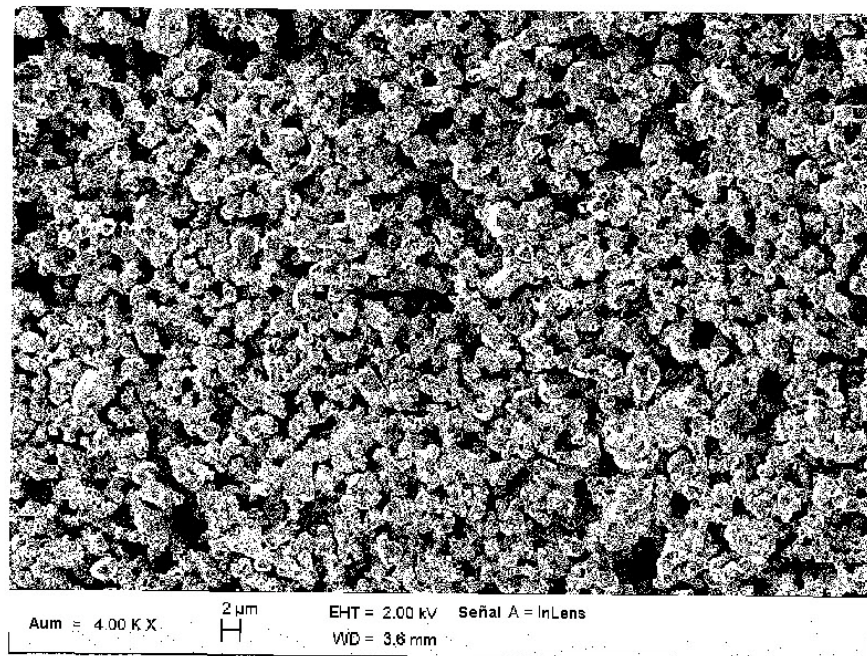


Fig. 7b

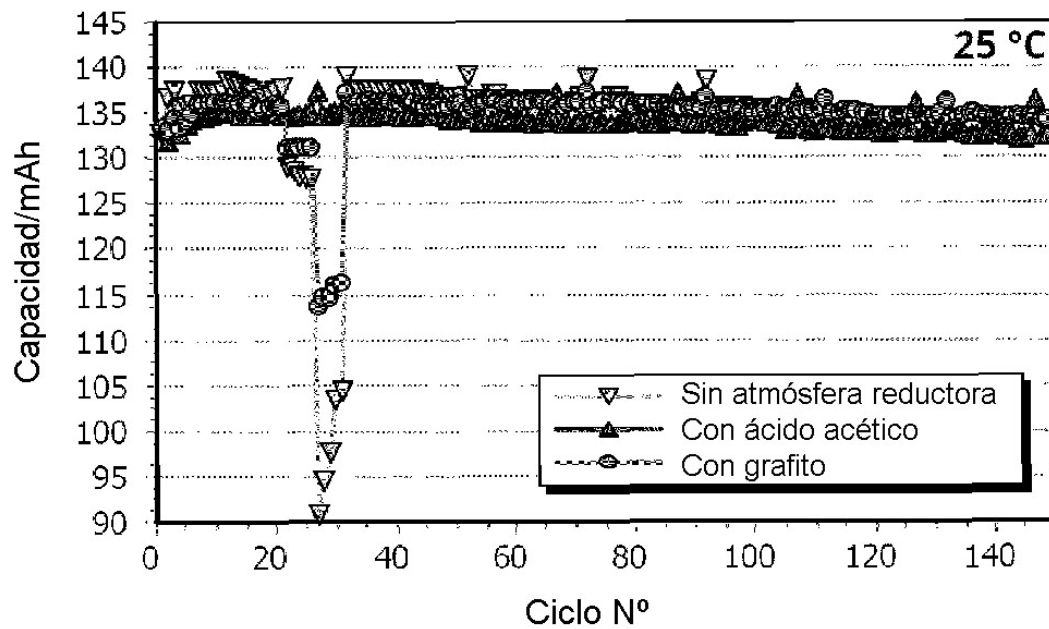


Fig. 8

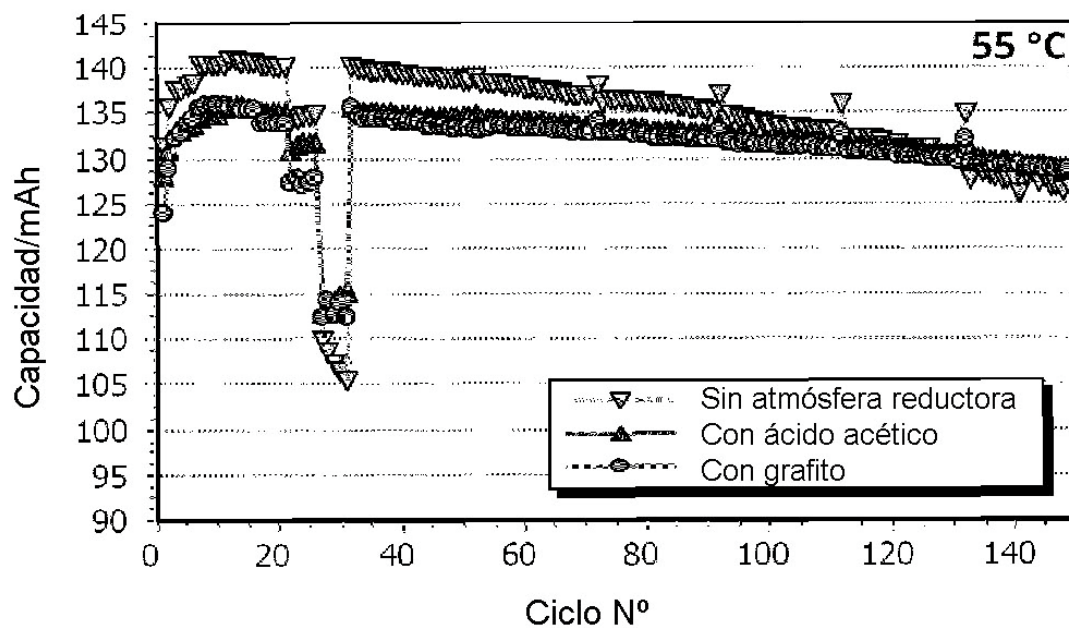


Fig. 9

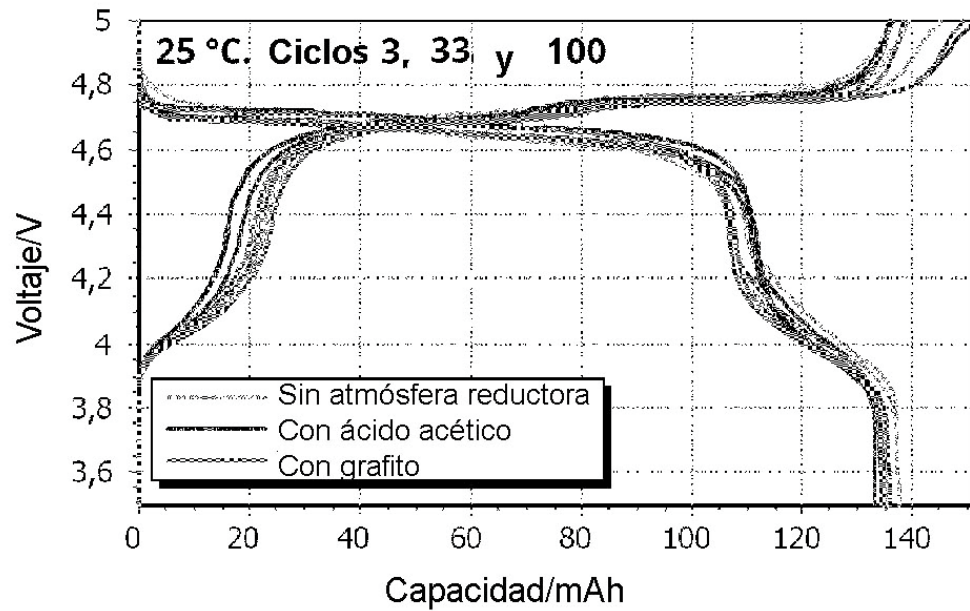


Fig. 10

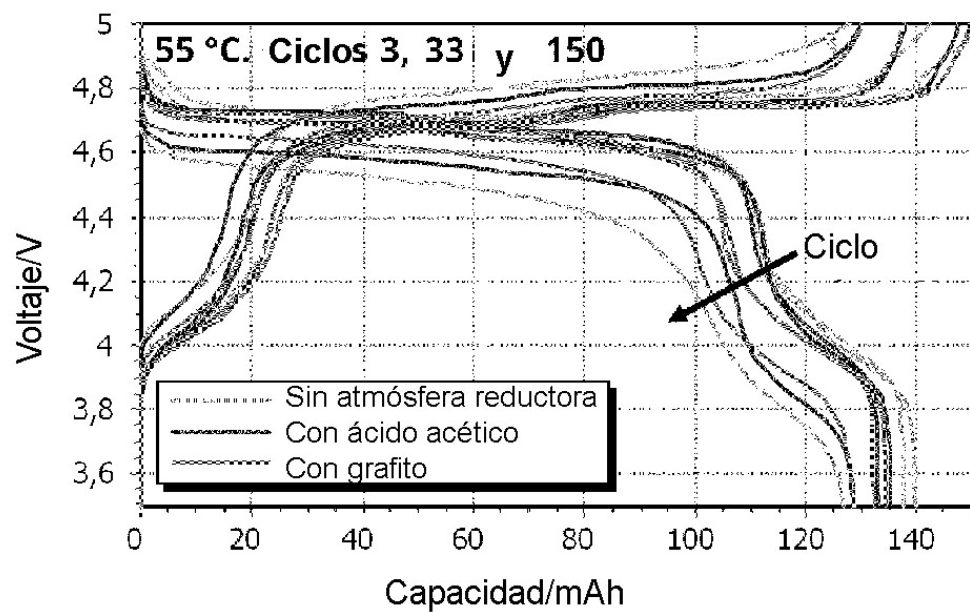


Fig. 11