

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 994 047**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/00 (2006.01)

C01G 53/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.12.2021 PCT/EP2021/085261**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.06.2022 WO22128805**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.12.2021 E 21820288 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2024 EP 4263435**

54 Título: **Proceso de fabricación de un material activo de electrodo y el material activo de electrodo**

30 Prioridad:

18.12.2020 EP 20215556

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

17.01.2025

73 Titular/es:

**BASF SE (100.00%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**SOMMER, HEINO;
ERK, CHRISTOPH;
HAAG, JACOB;
SIOSS, JAMES A;
PFISTER, DANIELA;
MICHEL, KATHRIN;
GARVE, LENNART KARL BERNHARD y
BERGNER, BENJAMIN JOHANNES HERBERT**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 994 047 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

Proceso de fabricación de un material activo de electrodo y el material activo de electrodo

La presente invención está dirigida a un proceso para fabricar un material activo de electrodo en el que dicho proceso comprende las siguientes etapas:

- 5 (a) proporcionar un hidróxido $MT(OH)_2$ o un oxihidróxido de MT, en el que MT es uno o más metales y contiene Mn y, opcionalmente, Co, y del 85 al 95 % en moles de Ni, referido a la suma de Ni, Co y Mn,
- (b) secar dicho hidróxido $MT(OH)_2$ u oxihidróxido de MT a una temperatura comprendida entre 400 y 600 °C, obteniéndose así un óxido u oxihidróxido de MT con un contenido en humedad residual comprendido entre 200 y 500 ppm,
- 10 (c) mezclar dicho óxido u oxihidróxido de la etapa (b) con una fuente de litio y con al menos un compuesto de Mg o Al y con al menos un compuesto de Ti o Zr,
- (d) tratar térmicamente la mezcla obtenida en la etapa (c) a una temperatura comprendida entre 550 y 875 °C.

Las baterías secundarias de iones litio son dispositivos modernos para almacenar energía. Se han contemplado y se contemplan muchos campos de aplicación, desde pequeños dispositivos, tales como teléfonos móviles y ordenadores portátiles, hasta baterías para automóviles y otras baterías para la electromovilidad. Diversos componentes de las baterías desempeñan un papel decisivo en su rendimiento, tales como el electrolito, los materiales de los electrodos y el separador. Se ha prestado especial atención a los materiales del cátodo. Se han sugerido varios materiales, tales como los fosfatos de litio y hierro, los óxidos de litio y cobalto y los óxidos de litio, níquel, cobalto y manganeso. Aunque se han llevado a cabo numerosas investigaciones, las soluciones encontradas hasta ahora siguen siendo mejorables.

- 15 El material del electrodo es de crucial importancia para las propiedades de una batería de iones litio. Los óxidos mixtos de metales de transición que contienen litio han cobrado especial importancia, por ejemplo, las espinelas y los óxidos mixtos de estructura estratificada, especialmente los óxidos mixtos de níquel, manganeso y cobalto que contienen litio; véase, por ejemplo, el documento EP 1 189 296. Sin embargo, no sólo es importante la estequiometría del material del electrodo, sino también otras propiedades, tales como la morfología y las propiedades superficiales.
- 20 Generalmente, los óxidos mixtos de metales de transición que contienen litio se preparan mediante un proceso de dos etapas. En una primera etapa, se prepara una sal poco soluble del metal o metales de transición precipitándola a partir de una solución, por ejemplo, un carbonato o un hidróxido. En muchos casos, esta sal poco soluble también se denomina precursor. En una segunda etapa, la sal precipitada del metal o metales de transición se mezcla con un compuesto de litio, por ejemplo, Li_2CO_3 , LiOH o Li_2O , y se calcina a altas temperaturas, por ejemplo, de 600 a 1100 °C.
- 25 Las baterías de iones de litio existentes aún pueden ser mejorables, especialmente en lo que respecta a la densidad de energía. Para ello, el material del cátodo debe tener una alta capacidad específica. También es ventajoso cuando el material del cátodo pueda procesarse de forma sencilla para obtener capas de electrodo de un grosor de 20 μm a 200 μm , que deben tener una alta densidad para conseguir una densidad de energía máxima (por unidad de volumen) y una alta estabilidad de ciclado.
- 30 Los documentos WO 2020/148104 A1 y WO 2019/011786 A1 divulgan procesos para fabricar materiales activos para electrodos basados en Mn, Co y Ni.

Por lo tanto, un objetivo fue proporcionar materiales activos de electrodo con excelentes propiedades, tales como densidad de energía y retención de capacidad, y un objetivo fue proporcionar un proceso para fabricar dichos materiales activos de electrodo.

- 35 En consecuencia, se ha descubierto el proceso definido al principio, en lo sucesivo también denominado "proceso inventivo". El proceso inventivo comprende las siguientes etapas:
- (a) proporcionar un hidróxido $MT(OH)_2$ o un oxihidróxido de MT, en el que MT es uno o más metales y contiene Mn y, opcionalmente, Co, y del 85 al 95 % en moles de Ni, referido a la suma de Ni, Co y Mn,
- 40 (b) secar dicho hidróxido $MT(OH)_2$ u oxihidróxido de MT a una temperatura comprendida entre 400 y 600 °C, obteniéndose así un óxido u oxihidróxido de MT con un contenido en humedad residual comprendido entre 200 y 500 ppm,
- (c) mezclar dicho óxido u oxihidróxido de la etapa (b) con una fuente de litio y con al menos un compuesto de Mg o Al y con al menos un compuesto de Ti o Zr,
- 45 (d) tratar térmicamente la mezcla obtenida en la etapa (c) a una temperatura comprendida entre 550 y 875 °C.

- 50 El proceso inventivo comprende al menos cuatro etapas, (a), (b), (c), (d), en el contexto de la presente invención también denominadas etapa (a), etapa (b), etapa (c) y etapa (d), respectivamente. Opcionalmente, el proceso inventivo

comprende además una etapa (e) o (f) descritas más adelante, o ambas. Las etapas a) a d), así como las etapas opcionales e) y f), se describirán con más detalle a continuación.

5 El proceso inventivo parte de un hidróxido $MT(OH)_2$ o al menos un oxihidróxido de MT o una combinación de al menos dos de los anteriores proporcionados en la etapa (a). En dicho hidróxido $MT(OH)_2$ o al menos un óxido MTO u oxihidróxido de MT, MT es uno o más metales y contiene Mn y, opcionalmente, Co, y del 85 al 95 % en moles de Ni, refiriéndose a la suma de Ni, Co y Mn. Preferentemente, el MT contiene tanto Co como Mn.

10 El MT puede incluir al menos un metal seleccionado entre Al, Ti, Zr, V, Zn, Ba y Mg. Preferentemente, el MT contiene en total hasta un 0,5 % en moles de al menos un metal seleccionado entre Ti, Zr y Co, y sólo trazas de V, Zn, Ba y Mg. Aún más preferentemente, el MT es Ni. La cantidad y el tipo de metales, tales como Ti, Zr, V, Co, Zn, Ba y Mg, puede determinarse mediante plasma con acoplamiento inductivo ("inductively coupled plasma", ICP) y mediante DRX de sincrotrón.

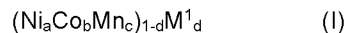
15 El $MT(OH)_2$ o el oxihidróxido de MT proporcionado en la etapa (a) preferentemente está compuesto por partículas esféricas, refiriéndose a partículas que tienen forma esférica. Las partículas esféricas incluirán no sólo las que sean exactamente esféricas, sino también aquellas en las que el diámetro máximo y mínimo de al menos el 90 % (promedio numérico) de una muestra representativa difieran en no más del 10 %.

20 En una realización de la presente invención, el $MT(OH)_2$ u oxihidróxido de MT proporcionado en la etapa (a) está compuesto de partículas secundarias que son aglomerados de partículas primarias. Preferentemente, el $MT(OH)_2$ u oxihidróxido de MT proporcionado en la etapa (a) está compuesto por partículas secundarias esféricas que son aglomerados de partículas primarias. Aún más preferentemente, el $MT(OH)_2$ u oxihidróxido de MT proporcionado en la etapa (a) está compuesto por partículas secundarias esféricas que son aglomerados de partículas primarias esféricas o plaquetas.

25 En una realización de la presente invención, el $MT(OH)_2$ u oxihidróxido de MT proporcionado en la etapa (a) tiene un diámetro medio de partícula (D50) en el intervalo de 3 a 20 μm , preferentemente de 5 a 16 μm . El diámetro medio de partícula puede determinarse, por ejemplo, mediante dispersión de luz o difracción LASER o espectroscopia electroacústica. Las partículas suelen estar compuestas por aglomerados de partículas primarias, y el diámetro de partícula anterior se refiere al diámetro de partícula secundaria.

30 Algunos elementos son ubicuos. En el contexto de la presente invención, las trazas de metales ubicuos, tales como el sodio, el calcio, el hierro o el cinc, en forma de impurezas, no se tendrán en cuenta en la descripción de la presente invención. Trazas, en este contexto, significa cantidades del 0,005 % en moles o menos, sobre el contenido total de metal del MT.

En una realización de la presente invención, MT corresponde a la fórmula general (I):



35 en la que:

a está en el intervalo de 0,85 a 0,95,

b es cero o está el intervalo de 0,01 a 0,14,

c está en el intervalo de 0,01 a 0,15, y

d está en el intervalo de cero a 0,05,

40 M^1 es al menos uno de Al y Mg, y

$$a + b + c = 1.$$

45 El $MT(OH)_2$ u oxihidróxido de MT, como se proporciona en la etapa (a), puede contener trazas de aniones distintos de óxido e hidróxido, por ejemplo, carbonato y sulfato. Especialmente cuando el oxihidróxido de MT se fabrica a partir de sulfatos de MT, puede quedar algo de sulfato residual en el precipitado. El carbonato puede incluirse mediante el uso de un hidróxido alcalino envejecido o exponiendo el $MT(OH)_2$ recién precipitado al aire que contiene CO_2 .

El $MT(OH)_2$ proporcionado en la etapa (a) puede fabricarse por coprecipitación de Ni y al menos uno de Co y Mn con un hidróxido de metal alcalino a partir de una solución acuosa de sulfato de níquel que se combina con un sulfato de cobalto o manganeso o con ambos y, si se desea, al menos un compuesto de uno o más metales seleccionados entre Al, Ti, Zr, V, Co, Zn o Ba, seguido de filtración y secado.

El oxihidróxido de MT tal como se proporciona en la etapa (a) puede fabricarse calentando $\text{MT}(\text{OH})_2$ y eliminando así el agua, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 80 °C y 200 °C, al vacío o al aire. Por oxihidróxido de MT se entienden los oxihidróxidos no estequiométricos, con agua unida químicamente en forma de hidróxido o con un contenido en humedad residual proveniente de agua adsorbida físicamente.

5 En la etapa (b), el $\text{MT}(\text{OH})_2$ o el oxihidróxido de MT proporcionado en la etapa (a) se seca a una temperatura comprendida entre 400 °C y 600 °C, obteniéndose así un óxido u oxihidróxido de MT con un contenido en humedad residual comprendido entre 200 y 500 ppm. Especialmente cuando el MT contiene cantidades significativas de manganeso, tiene lugar una oxidación parcial del MT y, específicamente, del manganeso, y el óxido no es un MTO estrictamente estequiométrico.

10 El contenido en humedad residual puede determinarse, por ejemplo, mediante titulación de Karl-Fischer.

La etapa (b) puede tener una duración comprendida entre 0,5 y 7 horas, preferentemente entre 1 y 2 horas.

15 En una realización de la presente invención, la etapa (b) se lleva a cabo en un horno de solera de rodillos, un horno de empuje o, preferentemente, en un mezclador de reja de arado con sistema de calentamiento, y aún más preferentemente, en un horno rotativo, por ejemplo, en un horno rotativo con ángulo de inclinación de 0,5 a 3°. En los hornos rotativos, se prefieren de 0,5 a 2 revoluciones por minuto. A escala de laboratorio, la etapa (b) puede realizarse también en un horno de mufla.

En una realización de la presente invención, la etapa (b) se lleva a cabo en una atmósfera de aire, aire sintético o nitrógeno.

20 En una realización de la presente invención, el óxido u oxihidróxido de MT de la etapa (b) tiene una superficie específica (BET) en el intervalo de 50 a 120 m^2/g , determinada por adsorción de nitrógeno después de secar a 120 °C durante 60 minutos, por ejemplo, de acuerdo con la norma DIN-ISO 9277:2003-05.

En la etapa (c), el óxido u oxihidróxido de MT de la etapa (b) se mezcla con una fuente de litio y

con al menos un compuesto de Mg o Al y

con al menos un compuesto de Ti o Zr.

25 En una realización preferida de la etapa (c), el óxido u oxihidróxido de MT de la etapa (b) se mezcla con una fuente de litio y

bien con al menos un compuesto de Al y con al menos un compuesto de Zr,

o bien con al menos un compuesto de Mg y con al menos un compuesto de Ti y, opcionalmente, con al menos un compuesto de Al.

30 Algunos ejemplos de fuentes de litio son compuestos inorgánicos de litio, por ejemplo, LiNO_3 , Li_2O , LiOH , Li_2O_2 , Li_2CO_3 y combinaciones de al menos dos de los anteriores, dándose preferencia a Li_2O , LiOH y Li_2CO_3 , despreciándose el agua de cristalización en el contexto de la fuente de litio, y dándose aún más preferencia a LiOH .

En una realización de la presente invención, dicha fuente de litio tiene un diámetro medio de partícula (D50) en el intervalo de 1 a 50 μm , preferentemente de 20 a 30 μm .

35 Algunos ejemplos de compuestos de Mg son nitrato de magnesio, MgO , MgCO_3 , $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dándose preferencia a MgO y $\text{Mg}(\text{OH})_2$, despreciándose el agua de cristalización en el contexto de la fuente de magnesio. Aún más preferido es $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

En una realización de la presente invención, dicho compuesto de magnesio está en partículas y tiene un diámetro medio de partícula (D50) en el intervalo de 50 nm a 1 μm , determinado por dispersión de luz dinámica.

40 Los compuestos de aluminio adecuados son, por ejemplo, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, Al_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, AlOOH , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ac}$, dándose preferencia a AlOOH y Al_2O_3 , especialmente a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Dicha fuente de aluminio puede añadirse en forma de una solución acuosa, suspensión acuosa o en forma de partículas, siendo preferible la forma de partículas.

En una realización de la presente invención, dicho compuesto de Al está en partículas y tiene un diámetro medio de partícula (D50) en el intervalo de 0,5 nm a 10 μm , determinado por dispersión dinámica de luz.

45 Algunos compuestos adecuados de Ti son $\text{TiO}(\text{OH})_2$, $\text{Ti}(\text{OH})_4$, TiO_2 , $\text{TiO}_2 \cdot \text{ac}$, dándose preferencia a TiO_2 .

En una realización de la presente invención, dicho compuesto de Ti está en partículas y tiene un diámetro medio de partícula (D50) en el intervalo de 1 μm a 10 μm medido por difracción láser.

Algunos compuestos adecuados de Zr son Li_2ZrO_3 , $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, ZrO_2 , $\text{ZrO}_2\cdot\text{ac}$, dándose preferencia a $\text{Zr}(\text{OH})_4$, ZrO_2 y $\text{ZrO}_2\cdot\text{ac}$, y aún más preferencia a $\text{Zr}(\text{OH})_4$.

En una realización de la presente invención, dicho compuesto de Zr está en partículas y tiene un diámetro medio de partícula (D50) en el intervalo de 1 μm a 10 μm medido por difracción láser.

- 5 En una realización de la presente invención, la relación molar de fuente de litio a (MT + Ti+Zr+Al+Mg) añadidos en la etapa (c) está en el intervalo de 1,05:1 a 1,0:1.

En una realización de la presente invención, la cantidad molar de Mg añadida en la etapa (c) está en el intervalo del 0,05 al 2, preferentemente del 0,05 al 1,2 % en moles, con respecto al MT. En otras realizaciones, como se ha indicado anteriormente, no se añade ningún compuesto de Mg en la etapa (c).

- 10 En una realización de la presente invención, la cantidad molar de Al añadida en la etapa (c) está en el intervalo del 0,1 al 3 % en moles, preferentemente del 0,2 al 2 % en moles, con respecto al MT. En otras realizaciones, como se ha indicado anteriormente, no se añade ningún compuesto de Al en la etapa (c).

En una realización de la presente invención, la cantidad molar de Ti añadida en la etapa (c) está en el intervalo del 0,01 al 0,8 % en moles, preferentemente del 0,1 al 0,5 % en moles, con respecto al MT. En otras realizaciones, como se ha indicado anteriormente, no se añade ningún compuesto de Ti en la etapa (c).

- 15

En una realización de la presente invención, la cantidad molar de Zr añadida en la etapa (c) está en el intervalo del 0,01 al 0,8 % en moles, preferentemente del 0,2 al 0,6 % en moles, con respecto al MT. En otras realizaciones, como se ha indicado anteriormente, no se añade ningún compuesto de Zr en la etapa (c).

- 20 La etapa (c) puede realizarse como una sola operación, pero se prefiere que la etapa (c) comprenda las subetapas de mezclar $\text{MT}(\text{OH})_2$ o MTO u oxihidróxido de MT o combinación con dicha fuente de litio, seguido de una subetapa de adición de una solución de una fuente de magnesio. Dichas subetapas se describirán con más detalle a continuación. Se prefiere, sin embargo, realizar la etapa (c) en una sola etapa o mezclar primero la fuente de litio con el compuesto de magnesio o aluminio y con el compuesto de Ti o Zr, subetapa(c1), seguido de la combinación de la mezcla resultante con óxido u oxihidróxido de MT, subetapa (c2). En otras realizaciones, el óxido o el oxihidróxido de MT se mezclan con la fuente de litio y con el compuesto de magnesio o aluminio y con el compuesto de Ti o Zr en una sola etapa.

- 25

Algunos ejemplos de aparatos adecuados para realizar la etapa (c) son mezcladores de alto cizallamiento, mezcladores de tambor, mezcladores de reja de arado, molinos y mezcladores de caída libre.

La etapa (c) puede realizarse a cualquier temperatura comprendida entre cero y 100 °C, siendo preferible la temperatura ambiente.

- 30 En una realización de la presente invención, la etapa (c) tiene una duración de 10 minutos a 2 horas. En función de si se realiza o no una mezcla adicional en la etapa (d), deberá realizarse una mezcla a fondo en la etapa (c).

Aunque es posible añadir un disolvente orgánico, por ejemplo, glicerol o glicol, o agua en la etapa (c), se prefiere realizar la etapa (c) en estado seco, es decir, sin añadir agua ni un disolvente orgánico.

A partir de la etapa (c) se obtiene una mezcla.

- 35 La etapa (d) incluye someter dicha mezcla a un tratamiento térmico, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 550 y 875 °C, preferentemente entre 650 y 850 °C.

En una realización de la presente invención, la mezcla de la etapa (c) se calienta con una velocidad de calentamiento de 0,1 a 10 °C/min.

- 40 En una realización de la presente invención, la temperatura se eleva antes de alcanzar la temperatura deseada de 550 a 875 °C, preferentemente de 650 a 850 °C. Por ejemplo, en primer lugar, la mezcla de la etapa (c) se calienta hasta una temperatura de 350 a 550 °C y, a continuación, se mantiene constante durante un tiempo de 10 min a 4 horas, y luego se eleva a 550 °C hasta 875 °C.

En realizaciones en las que en la etapa (c) se ha utilizado al menos un disolvente, como parte de la etapa (d), o por separado y antes de comenzar la etapa (d), dicho disolvente o disolventes se eliminan, por ejemplo, mediante filtración, evaporación o destilación de dicho disolvente o disolventes. Se prefiere la evaporación y la destilación.

- 45

En una realización de la presente invención, la etapa (d) se realiza en un horno de solera de rodillos, un horno de empuje o un horno rotativo o una combinación de al menos dos de los anteriores. Los hornos rotativos tienen la ventaja de proporcionar una muy buena homogeneización del material fabricado en ellos. En los hornos de solera de rodillos y en los hornos de empuje, pueden establecerse con bastante facilidad diferentes condiciones de reacción con respecto a las distintas etapas. En los ensayos a escala de laboratorio, también son viables los hornos tubulares y de caja y los hornos de tubo partido.

- 50

En una realización de la presente invención, la etapa (d) se realiza en una atmósfera que contiene oxígeno, por ejemplo, en oxígeno puro o en aire enriquecido con oxígeno, por ejemplo, en una mezcla de 1:3 a 1:10 en volumen de aire y oxígeno, dándose preferencia al oxígeno puro.

5 Al llevar a cabo el proceso inventivo, se fabrica un material activo catódico que presenta una excelente estabilidad, tal como un bajo desvanecimiento de la capacidad y una alta estabilidad de ciclado.

El proceso inventivo puede contener etapas adicionales. Preferentemente, el procedimiento inventivo comprende al menos una de las etapas e) y f), concretamente:

una etapa (e) de tratamiento del material obtenido en la etapa (d) con un medio acuoso, preferentemente agua, seguido de una etapa de separación líquido-sólido, y/o

10 una etapa (f) de adición de un compuesto de wolframio o, preferentemente, de boro al material obtenido de la etapa (d) o (e), respectivamente, y un tratamiento térmico posterior.

Más preferentemente, el proceso inventivo comprende ambas etapas (e) y (f). Las etapas (e) y (f) se describen con más detalle a continuación.

15 En dicha etapa opcional (e), dicho material activo catódico obtenido de la etapa (d) se trata con un medio acuoso, preferentemente con agua. Dicho medio acuoso puede tener un valor de pH comprendido entre 2 y 14, preferentemente al menos 3,5, y más preferentemente entre 5 y 7. El valor del pH se mide al comienzo de la etapa (e). Se observa que en el transcurso de la etapa (e), el valor del pH aumenta hasta al menos 10, por ejemplo, de 11 a 13. En las realizaciones en las que el valor de pH está en el intervalo de 10 a 11 al comienzo de la etapa (e), el pH aumenta a más de 11 hasta 13. En las realizaciones en las que el valor de pH está en el intervalo de 3 a por debajo de 10 al comienzo de la etapa (e), el pH aumenta a 11 hasta 13 en el transcurso de la etapa (e).

20 Se prefiere que se elimine al menos parcialmente la dureza del agua de dicho medio acuoso utilizado en la etapa (e), especialmente el calcio. Es preferible utilizar agua desalinizada.

25 El valor de pH de dicho medio acuoso está influido por sustancias disueltas o en suspensión en dicho medio acuoso, por ejemplo, compuestos ácidos, tales como ácido sulfúrico o sulfato de aluminio, o bases, tales como LiOH o NaOH. En una realización preferida, dicho medio acuoso es agua.

En una realización de la presente invención, la etapa (e) se realiza a una temperatura en el intervalo de 5 °C a 85 °C, preferentemente de 10 °C a 60 °C.

30 En una realización de la presente invención, la etapa (e) se realiza a presión normal. Se prefiere, sin embargo, realizar la etapa (e) con presión elevada, por ejemplo, de 10 mbares a 10 bares por encima de la presión normal, o con succión, por ejemplo, de 50 a 250 mbares por debajo de la presión normal, preferentemente de 100 a 200 mbares por debajo de la presión normal.

35 La etapa (e) puede realizarse, por ejemplo, en un recipiente que pueda descargarse fácilmente, por ejemplo, debido a su ubicación por encima de un dispositivo de filtrado. Dicho recipiente puede cargarse con material de partida, seguido de la introducción del medio acuoso. En otra realización, dicho recipiente se carga con un medio acuoso, seguido de la introducción del material de partida. En otra realización, el material de partida y el medio acuoso se introducen simultáneamente.

En una realización de la presente invención, en la etapa (e), las cantidades de agua y de material activo del electrodo están en una relación en peso en el intervalo de 1:5 a 5:1, preferentemente de 2:1 a 1:2.

40 La etapa (e) puede apoyarse en procedimientos de mezclado, por ejemplo, agitación o, en concreto, agitación o cizallamiento, véase más adelante.

En una realización de la presente invención, la etapa (e) tiene una duración en el intervalo de 1 minuto a 90 minutos, preferentemente de 1 minuto a menos de 60 minutos. Una duración de 5 minutos o más es posible en las realizaciones en las que, en la etapa (e), el tratamiento con agua y la eliminación del agua se realizan de forma solapada o simultánea.

45 En una realización de la presente invención, el tratamiento según la etapa (e) y la eliminación del medio acuoso se realizan consecutivamente.

Después o durante el tratamiento con un medio acuoso de acuerdo con la etapa (e), el agua puede eliminarse mediante cualquier tipo de filtración, por ejemplo, con un filtro de banda o con una prensa filtrante.

50 En una realización de la presente invención, como máximo 5 minutos después del comienzo de la etapa (e), se inicia la eliminación del medio acuoso. Dicha eliminación incluye la eliminación parcial del agua del material activo en partículas de electrodo tratado, por ejemplo, mediante una separación sólido-líquido, por ejemplo, por decantación o preferentemente por filtración. Dicha "eliminación parcial" también puede denominarse separación parcial.

- En una realización de la presente invención, la suspensión obtenida en la etapa (e) se descarga directamente en una centrifugadora, por ejemplo, una centrifugadora decantadora o una centrifugadora filtrante, o en un dispositivo filtrante, por ejemplo, un filtro de succión o en una prensa filtrante o en un filtro de correa que está situado preferentemente directamente debajo del recipiente en el que se realiza la etapa (b). A continuación, se inicia la filtración.
- 5 En una realización especialmente preferida de la presente invención, las etapas (e) y la eliminación del medio acuoso se realizan en una prensa filtrante o en un dispositivo de filtrado con agitador, por ejemplo, un filtro de presión con agitador o un filtro de succión con agitador (alemán, por ejemplo: "Rührfilternutsche"). Como máximo 5 minutos después, preferentemente como máximo 3 minutos después, o incluso inmediatamente después, de haber reunido el material de partida y el medio acuoso de acuerdo con la etapa (e), se inicia la eliminación del medio acuoso iniciando la filtración. A escala de laboratorio, el tratamiento con el medio acuoso y su eliminación pueden realizarse en un embudo Büchner con ayuda de agitación manual.
- 10 En una realización preferida, la etapa (e) se realiza en un dispositivo de filtrado, por ejemplo, un dispositivo de filtrado agitado que permite la agitación de la suspensión en el filtro o de la torta de filtración.
- En una realización de la presente invención, la eliminación del medio acuoso o del agua de acuerdo con la etapa (e) tiene una duración en el intervalo de 1 minuto a 1 hora.
- 15 En una realización de la presente invención, la agitación en la etapa (e) se realiza con una velocidad en el intervalo de 1 a 50 revoluciones por minuto ("rpm"), preferentemente de 5 a 20 rpm. En otras realizaciones, es de 200 a 400 rpm.
- En una realización de la presente invención, los medios filtrantes pueden seleccionarse entre material cerámico, vidrio sinterizado, metales sinterizados, películas de polímeros orgánicos, telas no tejidas y tejidos.
- 20 En una realización de la presente invención, la etapa (e) se lleva a cabo en una atmósfera con contenido reducido de CO₂, por ejemplo, un contenido de dióxido de carbono en el intervalo de 0,01 a 500 ppm en peso, preferentemente de 0,1 a 50 ppm en peso. El contenido de CO₂ puede determinarse, por ejemplo, mediante procedimientos ópticos que utilicen luz infrarroja. Es aún más preferible realizar la etapa (e) en una atmósfera con un contenido de dióxido de carbono por debajo del límite de detección, por ejemplo, con procedimientos ópticos basados en luz infrarroja.
- 25 De la etapa (e) se obtiene un residuo sólido, preferentemente en forma de torta de filtración húmeda. El contenido en humedad del residuo sólido y, especialmente, de la torta de filtración, puede estar comprendido entre el 3 % y el 20 % en peso, preferentemente entre el 4 % y el 9 % en peso.
- 30 Después de la etapa (e), puede realizarse el secado, por ejemplo, en nitrógeno o a presión reducida (al vacío) de 50 °C a 150 °C, para obtener un polvo fluido.
- En la etapa (f), se añade un compuesto de wolframio o, preferentemente, de boro al material obtenido de la etapa (d) o (e), respectivamente, y posteriormente se realiza un tratamiento térmico.
- Algunos ejemplos de compuestos de wolframio son WO₃, Li₂WO₄ o Li₄WO₅.
- 35 Algunos ejemplos de compuestos de boro son B₂O₃, ácido bórico (B(OH)₃) y boratos de litio, por ejemplo, LiBO₂. Se prefiere el ácido bórico. Dicho compuesto de boro puede añadirse en masa o en solución, por ejemplo, en forma de una solución acuosa.
- También son posibles combinaciones de compuestos de wolframio y boro.
- En una realización preferida, la etapa (e) se realiza como se ha indicado anteriormente pero sin secado, y se añade un compuesto de boro a la torta de filtración húmeda o incluso mojada.
- 40 En una realización de la presente invención, el material obtenido de la etapa (d) o (e), respectivamente, se deja interactuar, por ejemplo, en un intervalo de 10 minutos a 5 horas y a una temperatura de 5 °C a 85 °C.
- En una realización de la presente invención, la cantidad de compuesto de wolframio o, preferentemente, de boro añadido en la etapa (f) está en el intervalo del 0,05 al 1,5 % en moles, preferentemente del 0,15 al 0,9 % en moles, con respecto al MT.
- 45 Tras la adición del compuesto de wolframio o boro se realiza un tratamiento térmico. Dicho tratamiento térmico puede llevarse a cabo en cualquier tipo de horno, por ejemplo, un horno de rodillos, un horno de empuje, un horno rotativo, un horno pendular, o, para ensayos a escala de laboratorio, en un horno de mufla.
- La temperatura de dicho tratamiento térmico en la etapa (f) puede estar en el intervalo de 150 °C a 600 °C, preferentemente de 250 °C a 500 °C y aún más preferentemente de 250 °C a 400 °C. Dicha temperatura se refiere a la temperatura máxima de la etapa (f).
- 50

En una realización de la presente invención, la temperatura se eleva antes de alcanzar la temperatura deseada de 150 a 600 °C. Por ejemplo, en primer lugar, la mezcla de la etapa (f) se calienta hasta una temperatura de 350 a 550 °C y después se mantiene constante durante un tiempo de 10 min a 4 horas, y, a continuación, se eleva de 500 a 600 °C.

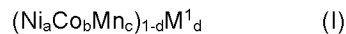
5 En una realización de la presente invención, la velocidad de calentamiento en la etapa (f) está en el intervalo de 0,1 a 10 °C/min.

10 En una realización de la presente invención, la etapa de tratamiento térmico (f) se realiza en un horno de solera de rodillos, un horno de empuje o un horno rotativo o una combinación de al menos dos de los anteriores. Los hornos rotativos tienen la ventaja de proporcionar una muy buena homogeneización del material fabricado en ellos. En los hornos de solera de rodillos y en los hornos de empuje, pueden establecerse con bastante facilidad diferentes condiciones de reacción con respecto a las distintas etapas. En los ensayos a escala de laboratorio, también son viables los hornos tubulares y de caja y los hornos de tubo partido.

15 En una realización de la presente invención, el tratamiento térmico en la etapa (f) se realiza en una atmósfera que contiene oxígeno, por ejemplo, en una mezcla de nitrógeno-aire, en una mezcla de gas raro-oxígeno, en aire, en oxígeno o en aire enriquecido con oxígeno o en oxígeno puro. En una realización preferida, la atmósfera en la etapa (f) se selecciona entre aire, oxígeno y aire enriquecido con oxígeno. El aire enriquecido con oxígeno puede ser, por ejemplo, una mezcla 50:50 en volumen de aire y oxígeno. Otras opciones son mezclas 1:2 en volumen de aire y oxígeno, mezclas 1:3 en volumen de aire y oxígeno, mezclas 2:1 en volumen de aire y oxígeno y mezclas 3:1 en volumen de aire y oxígeno. El oxígeno puro es aún más preferible.

20 En una realización de la presente invención, el tratamiento térmico en la etapa (f) tiene una duración comprendida entre 30 minutos y 5 horas. Se prefieren de 60 minutos a 4 horas. En este contexto, no se tiene en cuenta el tiempo de enfriamiento.

25 Se divulgan además precursores, en lo sucesivo también denominados precursores fabricados según la (presente) divulgación. Dichos precursores pueden fabricarse de acuerdo con las etapas (a) y (b) del proceso. Específicamente, tales precursores son óxidos en partículas según la fórmula general MTO_{1+y} , en la que y está en el intervalo de cero a 0,1, MT corresponde a la fórmula general (I):



en la que:

30 a está en el intervalo de 0,85 a 0,95,

b es cero o está el intervalo de 0,01 a 0,14,

c está en el intervalo de 0,01 a 0,15, y

d está en el intervalo de cero a 0,05,

M¹ es al menos uno de Al y Mg, y

35 $a + b + c = 1.$

Los precursores fabricados según la presente divulgación se componen preferentemente de partículas esféricas, refiriéndose a partículas que tienen una forma esférica. Las partículas esféricas incluirán no sólo las que sean exactamente esféricas, sino también aquellas en las que el diámetro máximo y mínimo de al menos el 90 % (promedio numérico) de una muestra representativa difieran en no más del 10 %.

40 Los precursores fabricados según la presente divulgación están compuestos de partículas secundarias que son aglomerados de partículas primarias. Preferentemente, dichos precursores están compuestos por partículas secundarias esféricas que son aglomerados de partículas primarias. Aún más preferentemente, dichos precursores están compuestos por partículas secundarias esféricas que son aglomerados de partículas primarias esféricas o plaquetas.

45 Los precursores fabricados según la presente divulgación pueden tener un diámetro medio de partícula (D50) en el intervalo de 3 a 20 µm, preferentemente de 5 a 16 µm. El diámetro medio de partícula puede determinarse, por ejemplo, mediante dispersión de luz o difracción LASER o espectroscopia electroacústica. Las partículas suelen estar compuestas por aglomerados de partículas primarias, y el diámetro de partícula anterior se refiere al diámetro de partícula secundaria.

Los precursores fabricados según la presente divulgación pueden tener una superficie específica (BET) en el intervalo de 50 a 120 m²/g, preferentemente de 20 a 30 m²/g, determinada por adsorción de nitrógeno tras secado a 120 °C durante 60 minutos, por ejemplo, de acuerdo con la norma DIN-ISO 9277:2003-05.

5 Los precursores fabricados según la presente divulgación pueden tener una distribución de diámetro de partícula estrecha, medida como su valor de span. El span puede definirse como ((D90) - D(10))/D(50), estando el span comprendido entre 0,30 y 0,60, preferentemente entre 0,3 y 0,5.

En otra versión, los precursores fabricados según la presente divulgación tienen una amplia distribución de diámetro de partícula, medida como su valor de span. El span puede definirse como ((D90) - D(10))/D(50), estando el span comprendido entre 0,65 y 5,0, preferentemente entre 0,9 y 1,5.

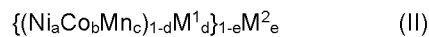
10 Los precursores fabricados según la presente divulgación pueden tener una distribución de diámetro de partícula monomodal o bimodal.

Los precursores fabricados según la presente divulgación pueden contener aniones adicionales como impurezas, por ejemplo, sulfato en un porcentaje molar de 0,1 a 0,8 con respecto al óxido, pero que se desprecia en el contexto de la presente divulgación.

15 Se divulgan además electrodos que comprenden al menos un material activo de electrodo fabricado según la presente invención. Son especialmente útiles para las baterías de iones litio. Las baterías de iones litio que comprenden al menos un electrodo según la presente divulgación presentan un buen comportamiento de descarga. Los electrodos que comprenden al menos un material activo de electrodo fabricados según la presente invención también se denominarán en lo sucesivo cátodos fabricados según la presente invención.

20 Se divulgan además materiales activos de electrodo en partículas, en lo sucesivo también denominados materiales activos catódicos fabricados según la presente invención. Tales materiales activos catódicos tienen una envuelta y un núcleo, en el que el núcleo comprende un óxido metálico de litio compuesto según la fórmula Li_{1+x}TM'_{1-x}O₂ y la envuelta comprende al menos un compuesto de wolframio o, preferentemente, de boro, y en la que x está en el intervalo de -0,02 a +0,02, y en la que MT' corresponde a la fórmula general (II):

25



en la que:

a está en el intervalo de 0,85 a 0,95,

30 b es cero o está el intervalo de 0,01 a 0,14,

c está en el intervalo de 0,01 a 0,15, y

d está en el intervalo de cero a 0,05,

e está en el intervalo de 0,005 a 0,03,

M¹ es al menos uno de Al y Mg, y

35 M² es una combinación de al menos uno de Al y Mg y al menos uno de Ti y Zr,

$$a + b + c = 1.$$

Los materiales activos catódicos fabricados según la presente invención pueden tener un diámetro medio de partícula (D50) en el intervalo de 3 a 20 μm, preferentemente de 5 a 16 μm. El diámetro medio de partícula puede determinarse, por ejemplo, mediante dispersión de luz o difracción LASER o espectroscopia electroacústica. Las partículas suelen estar compuestas por aglomerados de partículas primarias, y el diámetro de partícula anterior se refiere al diámetro de partícula secundaria.

40

En una versión, la variable M²

es una combinación de Al y Zr

o una combinación de Mg y Ti y, opcionalmente, con Al.

45 Los materiales activos catódicos se fabrican preferentemente mediante el procedimiento inventivo.

- La envuelta puede tener un espesor medio comprendido entre 1 nm y 500 nm. La envuelta también puede compararse con un recubrimiento, que preferentemente no es homogéneo y tiene una estructura de isla.
- La envuelta de tales materiales activos catódicos comprende un compuesto de wolframio o, preferentemente, de boro. Algunos ejemplos de compuestos de wolframio son WO_3 , Li_2WO_4 y Li_4WO_5 . Algunos ejemplos de compuestos de boro son B_2O_3 , LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ y combinaciones de al menos dos de los mencionados.
- Los materiales activos catódicos fabricados según la presente invención pueden tener una distribución de diámetro de partícula estrecha, medida como su valor de span. El span puede definirse como $((D_{90}) - D(10))/D(50)$, estando el span comprendido entre 0,30 y 0,60, preferentemente entre 0,3 y 0,5.
- En otra versión, los materiales activos catódicos fabricados según la presente invención tienen una amplia distribución de diámetro de partícula, medida como su valor de span. El span puede definirse como $((D_{90}) - D(10))/D(50)$, estando el span comprendido entre 0,65 y 5,0, preferentemente entre 0,9 y 1,5.
- Los materiales activos catódicos fabricados según la presente invención pueden tener una superficie específica (BET) en el intervalo de 0,1 a 2,0 m^2/g , determinada por adsorción de nitrógeno tras secado a 200 °C durante 30 minutos, por ejemplo, de acuerdo con la norma DIN-ISO 9277:2003-05.
- Tales materiales activos catódicos pueden tener una distribución de diámetro de partícula monomodal o bimodal.
- Preferentemente, las partículas de los materiales activos catódicos fabricados según la presente invención tienen una forma esférica. Las partículas esféricas incluirán no sólo las que sean exactamente esféricas, sino también aquellas en las que el diámetro máximo y mínimo de al menos el 90 % (promedio numérico) de una muestra representativa difieran en no más del 10 %.
- En tales materiales activos catódicos, la composición de las partículas más grandes puede ser la misma que la de las partículas más pequeñas, o puede ser diferente. Por ejemplo, el contenido en níquel puede aumentar al aumentar el tamaño de las partículas y el contenido en Mn disminuir en consecuencia, siendo el contenido de cobalto el mismo.
- Se divulgan además cátodos, en lo sucesivo también denominados cátodos fabricados según la presente invención. Los cátodos contienen al menos un material activo de electrodo.
- Específicamente, dichos cátodos contienen:
- (A) al menos un material activo catódico fabricado según la presente invención,
 - (B) carbono en forma eléctricamente conductora,
 - (C) un material aglutinante, también denominado aglutinante o aglutinantes (C), y, preferentemente,
 - (D) un colector de corriente.
- En una realización preferida, dichos cátodos contienen:
- (A) del 80 a. 98 % en peso de material activo catódico fabricado según la presente invención,
 - (B) del 1 al 17 % en peso de carbono,
 - (C) del 1 al 15 % en peso de material aglutinante,
- refiriéndose los porcentajes a la suma de (A), (B) y (C).
- Los cátodos fabricados según la presente invención pueden comprender otros componentes. Pueden comprender un colector de corriente, tal como, entre otros, una lámina de aluminio. Pueden comprender además carbono conductor y un aglutinante.
- Los cátodos fabricados según la presente invención contienen carbono con una modificación para hacerlo eléctricamente conductor, también denominado en forma abreviada carbono (B). El carbono (B) puede seleccionarse entre hollín, carbono activo, nanotubos de carbono, grafeno y grafito, y entre combinaciones de al menos dos de los anteriores.
- Los aglutinantes (C) adecuados se seleccionan preferentemente entre (co)polímeros orgánicos. Los (co)polímeros adecuados, es decir, homopolímeros o copolímeros, pueden seleccionarse, por ejemplo, entre (co)polímeros que pueden obtenerse por (co)polimerización aniónica, catalítica o por radicales libres, especialmente entre polietileno, poliacrilonitrilo, polibutadieno, poliestireno y copolímeros de al menos dos comonomeros seleccionados entre etileno, propileno, estireno, (met)acrilonitrilo y 1,3-butadieno. El polipropileno también es adecuado. También son adecuados el poliisopreno y los poliacrilatos. Se da especial preferencia al poliacrilonitrilo.

En el contexto de la presente invención, se entiende por poliacrilonitrilo no sólo los homopolímeros de poliacrilonitrilo, sino también los copolímeros de acrilonitrilo con 1,3-butadieno o estireno. Se da preferencia a los homopolímeros de poliacrilonitrilo.

5 En el contexto de la presente invención, por polietileno no sólo se entiende homopolietileno, sino también copolímeros de etileno que comprenden al menos un 50 % en moles de etileno copolimerizado y hasta un 50 % en moles de al menos otro comonomero, por ejemplo, α -olefinas, tales como propileno, butileno (1-buteno), 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-penteno, y también isobuteno, compuestos vinilaromáticos, por ejemplo, estireno, y también ácido (met)acrílico, acetato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres de alquilo C_1 - C_{10} del ácido (met)acrílico, especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, y también ácido maleico, anhídrido maleico y anhídrido itacónico. El polietileno puede ser HDPE o LDPE.

15 En el contexto de la presente invención, por polipropileno no sólo se entiende homopolipropileno, sino también copolímeros de propileno que comprenden al menos un 50 % en moles de propileno copolimerizado y hasta un 50 % en moles de al menos otro comonomero, por ejemplo, etileno, y α -olefinas, tales como butileno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y 1-penteno. El polipropileno es preferentemente isotáctico o prácticamente isotáctico.

En el contexto de la presente invención, se entiende por poliestireno no sólo los homopolímeros de estireno, sino también los copolímeros con acrilonitrilo, 1,3-butadieno, ácido (met)acrílico, ésteres de alquilo C_1 - C_{10} del ácido (met)acrílico, divinilbenceno, especialmente 1,3-divinilbenceno, 1,2-difeniletileno y α -metilestireno.

Otro aglutinante (C) preferido es el polibutadieno.

20 Otros aglutinantes (C) adecuados se seleccionan entre poli(óxido de etileno) (PEO), celulosa, carboximetilcelulosa, poliimidaz y poli(alcohol vinílico).

En una realización de la presente invención, el aglutinante (C) se selecciona de aquellos (co)polímeros que tienen un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 50 000 a 1 000 000 g/mol, preferentemente a 500 000 g/mol.

El aglutinante (C) pueden ser (co)polímeros reticulados o no reticulados.

25 En una realización especialmente preferida de la presente invención, el aglutinante (C) se selecciona de (co)polímeros halogenados, especialmente de (co)polímeros fluorados. Por (co)polímeros halogenados o fluorados se entienden aquellos (co)polímeros que comprenden al menos un (co)monómero (co)polimerizado que tiene al menos un átomo de halógeno o al menos un átomo de flúor por molécula, más preferentemente al menos dos átomos de halógeno o al menos dos átomos de flúor por molécula. Algunos ejemplos son poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno),
30 politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), copolímeros de tetrafluoroetileno y hexafluoropropileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno y hexafluoropropileno (PVdF-HFP), copolímeros de fluoruro de vinilideno y tetrafluoroetileno, copolímeros de perfluoroalquilo y vinil éter, copolímeros de etileno y tetrafluoroetileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno y clorotrifluoroetileno y copolímeros de etileno y clorofluoroetileno.

35 Los aglutinantes (C) adecuadas son especialmente el poli(alcohol vinílico) y los (co)polímeros halogenados, por ejemplo, el poli(cloruro de vinilo) o el poli(cloruro de vinilideno), especialmente los (co)polímeros fluorados, tales como el poli(fluoruro de vinilo) y especialmente el poli(fluoruro de vinilideno) y el politetrafluoroetileno.

Los cátodos pueden comprender del 1 al 15 % en peso de uno o más aglutinantes, con respecto al material activo del electrodo. En otras realizaciones, los cátodos pueden comprender del 0,1 a menos del 1 % en peso del aglutinante o aglutinantes.

40 Otro aspecto de la presente divulgación es una batería que contiene al menos un cátodo que comprende un material activo catódico fabricado según la presente invención, carbono y un aglutinante, al menos un ánodo y al menos un electrolito.

Las realizaciones de tales cátodos se han descrito anteriormente en detalle.

45 Dicho ánodo puede contener al menos un material activo anódico, tal como carbono (grafito), TiO_2 , óxido de litio y titanio, silicio o estaño. Dicho ánodo puede contener además un colector de corriente, por ejemplo, una lámina metálica, tal como una lámina de cobre.

Dicho electrolito puede comprender al menos un disolvente no acuoso, al menos una sal electrolítica y, opcionalmente, aditivos.

50 Los disolventes no acuosos para electrolitos pueden ser líquidos o sólidos a temperatura ambiente y se seleccionan preferentemente entre polímeros, éteres cíclicos o acíclicos, acetales cíclicos y acíclicos y carbonatos orgánicos cíclicos o acíclicos.

Algunos ejemplos de polímeros adecuados son, en concreto, los polialquilenglicoles, preferentemente los poli(alquilen C₁-C₄)glicoles y, en concreto, los polietilenglicoles. Los polietilenglicoles pueden comprender aquí hasta un 20 % en moles de uno o más (alquilen C₁-C₄)glicoles. Los polialquilenglicoles son preferentemente polialquilenglicoles con dos cierres finales de metilo o etilo.

- 5 El peso molecular M_m de los polialquilenglicoles adecuados y, en concreto, de los polietilenglicoles adecuados puede ser de al menos 400 g/mol.

El peso molecular M_m de los polialquilenglicoles adecuados y, en concreto, de los polietilenglicoles adecuados puede ser de hasta 5 000 000 g/mol, preferentemente de hasta 2 000 000 g/mol.

- 10 Algunos ejemplos de éteres acíclicos adecuados son, por ejemplo, diisopropil éter, di-n-butil éter, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, dándose preferencia al 1,2-dimetoxietano.

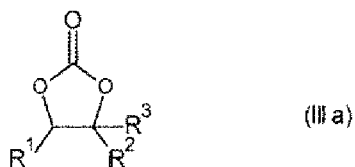
Algunos ejemplos de éteres cíclicos adecuados son el tetrahidrofurano y el 1,4-dioxano.

Algunos ejemplos de acetales acíclicos adecuados son, por ejemplo, dimetoximetano, dietoximetano, 1,1-dimetoxietano y 1,1-dietoxietano.

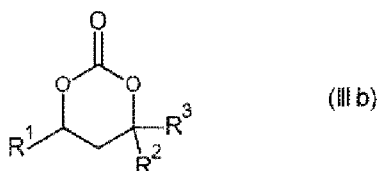
Algunos ejemplos de acetales cíclicos adecuados son el 1,3-dioxano y, en concreto, el 1,3-dioxolano.

- 15 Algunos ejemplos de carbonatos orgánicos acíclicos adecuados son el carbonato de dimetilo, el carbonato de etilo y el carbonato de dietilo.

Algunos ejemplos de carbonatos orgánicos cíclicos adecuados son los compuestos según las fórmulas generales (III a) y (III b):



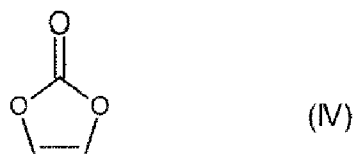
20



en las que R^1 , R^2 y R^3 pueden ser idénticos o diferentes y se seleccionan entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo, y R^2 y R^3 preferentemente no son ambos terc-butilo.

- 25 En realizaciones especialmente preferidas, R^1 es metilo y R^2 y R^3 son cada uno hidrógeno, o R^1 , R^2 y R^3 son cada uno hidrógeno.

En otra realización, en la fórmula (III a), R^1 es flúor y tanto R^2 como R^3 son hidrógeno. Otro carbonato orgánico cíclico preferido es el carbonato de vinileno, de fórmula (IV):



- 30 El disolvente o los disolventes se utilizan preferentemente en estado exento de agua, es decir, con un contenido de agua comprendido entre 1 ppm y un 0,1 % en peso, que puede determinarse, por ejemplo, mediante valoración de Karl-Fischer.

- 35 El electrolito (C) comprende además al menos una sal electrolítica. Las sales electrolíticas adecuadas son, en concreto, las sales de litio. Algunos ejemplos de sales de litio adecuadas son LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$, imidas de litio, tal como $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$, donde n es un número entero comprendido entre 1 y 20, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, Li_2SiF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 y sales de fórmula general $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_t\text{YLi}$, donde m se define como sigue:

t = 1, cuando Y se selecciona entre oxígeno y azufre,

t = 2, cuando Y se selecciona entre nitrógeno y fósforo, y

t = 3, cuando Y se selecciona entre carbono y silicio.

5 Las sales electrolíticas preferidas se seleccionan entre $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , con especial preferencia por LiPF_6 y $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

10 En una realización de la presente invención, las baterías fabricadas según la divulgación comprenden uno o más separadores mediante los cuales los electrodos se separan mecánicamente. Los separadores adecuados son las películas poliméricas, en especial las películas poliméricas porosas, que no reaccionan con el litio metálico. Los materiales especialmente adecuados para los separadores son las poliolefinas, en especial el polietileno poroso formador de película y el polipropileno poroso formador de película.

Los separadores compuestos de poliolefina, en especial polietileno o polipropileno, pueden tener una porosidad en el intervalo del 35 al 45 %. Los diámetros de poro adecuados se encuentran, por ejemplo, entre 30 y 500 nm.

15 Como alternativa, los separadores pueden seleccionarse entre los no tejidos de PET rellenos de partículas inorgánicas. Estos separadores pueden tener porosidades en el intervalo del 40 al 55 %. Los diámetros de poro adecuados se encuentran, por ejemplo, entre 80 y 750 nm.

Las baterías fabricadas según la divulgación comprenden además una carcasa que puede tener cualquier forma, por ejemplo, cuboide o la forma de un disco cilíndrico o una lata cilíndrica. En una variante, se utiliza como carcasa una lámina metálica configurada como una bolsa.

20 Las baterías fabricadas según la divulgación muestran un buen comportamiento de descarga, por ejemplo, a bajas temperaturas (0 °C o menos, por ejemplo, hasta -10 °C o incluso menos), un muy buen comportamiento de descarga y de ciclado.

25 Las baterías fabricadas según la divulgación pueden comprender dos o más celdas electroquímicas que combinadas entre sí, por ejemplo, pueden estar conectadas en serie o conectadas en paralelo. Es preferible la conexión en serie. En las baterías fabricadas según la presente divulgación, al menos una de las celdas electroquímicas contiene al menos un cátodo fabricado según la invención. Preferentemente, en las celdas electroquímicas fabricadas según la presente divulgación, la mayoría de las celdas electroquímicas contiene un cátodo fabricado según la presente invención. Aún más preferentemente, en tales baterías, todas las celdas electroquímicas contienen cátodos fabricados según la presente invención.

30 Dichas baterías pueden utilizarse en aparatos, en especial en aparatos móviles. Algunos ejemplos de aparatos móviles son los vehículos, por ejemplo, automóviles, bicicletas, aviones o vehículos acuáticos, tales como barcos o buques. Otros ejemplos de aparatos móviles son los que se mueven manualmente, por ejemplo, ordenadores, especialmente portátiles, teléfonos o herramientas manuales eléctricas, por ejemplo, en el sector de la construcción, especialmente taladros, destornilladores a pilas o grapadoras a pilas.

La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos prácticos.

35 Los diámetros medios de las partículas (D50) se determinaron mediante dispersión dinámica de la luz ("dynamic light scattering", DLS). Los porcentajes son porcentajes en peso, a menos que se indique específicamente lo contrario.

La superficie específica (BET se midió en cada caso según la norma DIN-ISO 9277:2003-05. después de secar la muestra a 120 °C durante 60 minutos al vacío para los precursores y a 200 °C durante 30 minutos para los materiales activos catódicos.

40 I. Síntesis

I.1 Etapa (a. 1) Coprecipitación del precursor

Se cargó un reactor de tanque agitado con agua desionizada y 49 g de sulfato de amonio por kg de agua. La solución se templó hasta 55 °C y se ajustó a un pH de 12 añadiendo una solución acuosa de hidróxido de sodio.

45 La reacción de coprecipitación se inició suministrando simultáneamente una solución acuosa de sulfato de metal de transición y una solución acuosa de hidróxido de sodio a una relación de caudal de 1,8, y un caudal total que dio lugar a un tiempo de residencia promedio de 8 horas. La solución de metales de transición contenía Ni, Co y Mn en una relación molar de 91:4,5:4,5 y una concentración total de metales de transición de 1,65 mol/kg. La solución acuosa de hidróxido de sodio era una solución de hidróxido de sodio al 25 % en peso y una solución de amoníaco al 25 % en peso con una proporción en peso de 6. El valor de pH se mantuvo en 12 mediante el suministro por separado de una solución acuosa de hidróxido de sodio. A partir de la puesta en marcha de todos los suministros, el licor madre se retiró continuamente. Al cabo de 33 horas se interrumpieron todos los flujos de suministro. El precursor de oxihidróxido de

metal de transición (MT) mixto MT-OH.1 se obtuvo por filtración de la suspensión resultante, lavado con agua destilada, secado a 120 °C en aire y tamizado. El diámetro medio de partícula (D50) era de 10 µm.

I.2 Etapa (b): Tratamiento térmico del precursor

Etapa (b.1): Secado del precursor

- 5 Se calentaron 4 kg de MT-OH.1 de la etapa (a.1) en una caceta en un horno de mufla durante 2 horas a 450 °C con un flujo de aire. El material tiene un BET de 96,2 m²/g.

I.3 Calcinaciones y tratamientos posteriores

I.3.1 Fabricación de CAM.1

- 10 Etapa (c.1): Se mezclaron 2,7 kg de precursor seco de la etapa (b.1) con 1,27 kg de LiOH monohidratado, 17 g de Mg(OH)₂, 12 g de TiO₂ y 11 g de ZrO₂ durante 15 minutos en un molino o mezclador de alto cizallamiento. Se cargó una caceta con la mezcla resultante y se transfirió a un horno de mufla (etapa d.1). La temperatura se elevó a una velocidad de 2 °C/min hasta 750 °C con un flujo de oxígeno y, a continuación, se mantuvo constante a 750 °C durante 8 horas y, posteriormente, se dejó enfriar de forma natural en un flujo de oxígeno. A continuación, el polvo resultante se desaglomeró en un molino y se tamizó a través de un tamiz de malla 325. Tras la desaglomeración, el polvo tenía un diámetro medio de partícula (D50) de 11 µm.

15 Etapa (e.1): Se añadieron 400 g de polvo de la etapa (d.1) a 200 ml de agua desionizada, se agitó durante 2 minutos y se filtró inmediatamente en un embudo Buchner para eliminar el agua. A continuación, la torta de filtración húmeda se secó en una atmósfera de N₂ a presión reducida a 120 °C durante 10 horas.

- 20 Etapa (f.1): A continuación, el polvo resultante se recubrió en seco con ácido bórico mezclando 400 g de polvo, medios de mezcla y 2,54 g de ácido bórico durante 40 minutos a baja velocidad en un molino de rodillos. Se cargó una caceta con el polvo seco y se trató térmicamente en un horno de mufla. El horno de mufla se calentó hasta 300 °C durante 2 horas en una atmósfera de oxígeno y se dejó enfriar de forma natural. Se obtuvo el CAM.1 de la invención.

I.3.2 Fabricación de CAM.2

- 25 Etapa (c.2): Se mezclaron 2,7 kg de precursor seco de la etapa (b.1) en un molino o mezclador de alto cizallamiento con 1,27 kg de LiOH monohidratado, 30 g de Al₂O₃ y 11 g de ZrO₂ durante 15 minutos. Se cargó una caceta con la mezcla resultante y se transfirió a un horno de mufla, etapa (d.2). La temperatura se elevó a una velocidad de 2 °C/min hasta 750 °C con un flujo de oxígeno. La temperatura se mantuvo constante a 750 °C durante 8 horas y se dejó enfriar de forma natural en un flujo de oxígeno. A continuación, el polvo resultante se desaglomeró en un molino y se tamizó a través de un tamiz de malla 325. Tras la desaglomeración, el polvo tenía un diámetro medio de partícula (D50) de 11,2 µm.

Tratamiento posterior

Etapa (e.2): Se añadieron 400 g de polvo de la etapa (d.2) a 200 ml de agua desionizada, se agitó durante 2 minutos y se filtró inmediatamente en un embudo Buchner para eliminar el agua. A continuación, la torta de filtración húmeda se secó en una atmósfera de N₂ a presión reducida a 120 °C durante 10 horas.

- 35 Etapa (f.2): A continuación, el polvo resultante se recubrió en seco con ácido bórico mezclando 400 g de polvo, medios de mezcla y 2,54 g de ácido bórico durante 40 minutos a baja velocidad en un molino de rodillos. Se cargó una caceta con el polvo seco y se trató térmicamente en un horno de mufla. El horno de mufla se calentó hasta 300 °C durante 2 horas en una atmósfera de oxígeno y se dejó enfriar de forma natural. Se obtuvo el CAM.2 de la invención.

CAM.1 tenía un diámetro medio de partícula (D50) de 10,8 µm y una superficie específica (BET) de 0,65 m²/g.

- 40 CAM.2 tenía un diámetro medio de partícula (D50) de 11,1 µm y una superficie específica (BET) de 0,65 m²/g.

II. Pruebas del material activo catódico

II.1 Fabricación de electrodos, procedimiento general

II.1.1 Fabricación de cátodos

- 45 Electrodo positivo: El aglutinante PVDF (Solef® 5130) se disolvió en NMP (Merck) para producir una solución al 7,5 % en peso. Para la preparación del electrodo, se suspendieron en NMP una solución de aglutinante (al 3 % en peso), grafito (SFG6L, al 2 % en peso) y negro de humo (Super C65, al 1 % en peso). Después de mezclar utilizando una mezcladora centrífuga planetaria (ARE-250, Thinky Corp., Japón), se añadió CAM.1 o CAM.2 de la invención (al 94 % en peso) y se volvió a mezclar la suspensión para obtener una suspensión sin grumos. El contenido en sólidos de la suspensión se ajustó al 65 %. La suspensión se recubrió sobre una lámina de Al utilizando un recubridor de rodillo a rodillo KTF-S (Mathis AG). Antes de su uso, se calibraron todos los electrodos. El grosor del material del cátodo era

- 50

de 70 μm , lo que corresponde a 15 mg/cm^2 . Todos los electrodos se secaron a 105 °C durante 7 horas antes del montaje de la batería.

II.2: Fabricación de electrolitos

5 Se preparó una composición de electrolito base que contenía un 12,7 % en peso de LiPF_6 , un 26,2 % en peso de carbonato de etileno (CE) y un 61,1 % en peso de carbonato de etilmetilo (CEM) (base EL 1), sobre el peso total de la base EL 1. A esta formulación de electrolito base se añadió un 2 % en peso de carbonato de vinileno (CV) (base EL 2).

II.3 Fabricación de celdas de ensayo - semiceldas de tipo moneda

10 Se ensamblaron semiceldas de tipo moneda (20 mm de diámetro y 3,2 mm de espesor) que comprendían un cátodo preparado como se describe en 11.1.1 y metal de litio como electrodo de trabajo y contraelectrodo, respectivamente, y se sellaron en una caja de guantes llena de Ar. Además, el cátodo y el ánodo y un separador se superpusieron en el orden de cátodo//separador//lámina de Li para producir una semicelda de tipo moneda. A continuación, se introdujeron en la celda de tipo moneda 0,15 ml de la base EL 1 descrita anteriormente (III.2).

III. Evaluación del rendimiento de las celdas

15 Evaluación del rendimiento de las semiceldas de tipo moneda

20 El rendimiento inicial, el rendimiento de la velocidad de C y el rendimiento del ciclado se midieron de la siguiente manera: Las semiceldas de tipo moneda según II.3 se probaron en un intervalo de tensión entre 4,3 V y 2,8 V a temperatura ambiente. Para los ciclos iniciales, la litación inicial se llevó a cabo en el modo CC-CV, es decir, se aplicó una corriente constante (CC) de 0,1 C hasta alcanzar 4,3 V, seguida de la etapa a CV hasta que la corriente descendió hasta 0,01 C. Tras 10 min de reposo, se llevó a cabo la litación reductora a corriente constante de 0,1 C hasta 2,8 V. Para la prueba de velocidad de C, las velocidades de carga y descarga se ajustaron en consecuencia. Para la prueba de ciclado, se eligió una corriente constante de 1 C hasta alcanzar los 100 ciclos. Los resultados se resumen en la tabla 1.

25 El polvo se conformó en un electrodo y se probó en semiceldas de tipo moneda. El rendimiento electroquímico se resume en la tabla 1:

Tabla 1: Datos de rendimiento electroquímico de los materiales activos catódicos de la invención

	1ª descarga mAh/g	Eficiencia del 1er ciclo	Capacidad, velocidad 0,1 C mAh/g	Capacidad, velocidad 1 C mAh/g	Capacidad de retención 100 ciclos
CAM.1	212,0	89,0	214,9	193,4	79 %
CAM.2	214,8	89,7	218,3	197,0	77 %

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar un material activo de electrodo, en el que dicho proceso comprende las siguientes etapas:
- (a) proporcionar un hidróxido $MT(OH)_2$ o un oxihidróxido de MT, en el que MT es uno o más metales y contiene Mn y, opcionalmente, Co, y del 85 al 95 % en moles de Ni, referido a la suma de Ni, Co y Mn,
- 5 (b) secar dicho hidróxido $MT(OH)_2$ u oxihidróxido de MT a una temperatura comprendida entre 400 y 600 °C, obteniéndose así un óxido u oxihidróxido de MT con un contenido en humedad residual comprendido entre 200 y 500 ppm,
- (c) mezclar dicho óxido u oxihidróxido de la etapa (b) con una fuente de litio y con al menos un compuesto de Mg o Al y con al menos un compuesto de Ti o Zr,
- 10 (d) tratar térmicamente la mezcla obtenida en la etapa (c) a una temperatura comprendida entre 550 y 875 °C.
2. Un proceso según la reivindicación 1, que comprende además una etapa (e) de tratamiento del material obtenido de la etapa (d) con un medio acuoso, seguido de una etapa de separación líquido-sólido.
3. Un proceso según la reivindicación 1 o 2, que comprende una etapa (f) de adición de un compuesto de boro o de wolframio al material obtenido de la etapa (d) o (e), respectivamente, y un tratamiento térmico posterior.
- 15 4. Un proceso según las reivindicaciones 1 o 2, en el que, en la etapa (a), el oxihidróxido contiene Co y Mn.
5. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, en la etapa (c), dicho óxido MTO u oxihidróxido de la etapa (b) se mezcla con una fuente de litio y
- bien con al menos un compuesto de Al y con al menos un compuesto de Zr,
- o bien con al menos un compuesto de Mg y con al menos un compuesto de Ti y, opcionalmente, con al menos un compuesto de Al.
- 20 6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que MT corresponde a la fórmula general (I):



- 25 en la que:
- a está en el intervalo de 0,85 a 0,95,
- b es cero o está el intervalo de 0,01 a 0,14,
- c está en el intervalo de 0,01 a 0,15, y
- d está en el intervalo de cero a 0,05,
- 30 M^1 es al menos uno de Al y Mg, y

$$a + b + c = 1.$$

7. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (d) se realiza en una atmósfera de al menos un 80 % en volumen de oxígeno.