

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 556**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

C01G 53/04 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.08.2021 PCT/EP2021/071654**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.02.2022 WO22033924**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2021 E 21758623 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024 EP 4196444**

54 Título: **Procedimiento de precipitación de un hidróxido mixto**

30 Prioridad:

13.08.2020 EP 20190970

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

21.11.2024

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BERGNER, BENJAMIN, JOHANNES, HERBERT y
BEIERLING, THORSTEN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 988 556 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

Procedimiento de precipitación de un hidróxido mixto

5 La presente invención se refiere a un proceso para precipitar un hidróxido mixto de TM en el que TM comprende Ni y al menos uno de Co y Mn y, opcionalmente, Al, Mg, Zr o Ti a partir de una solución acuosa de sales de dichos metales de transición o de Al o de Mg, en el que dicho proceso se lleva a cabo en un recipiente agitado y comprende la etapa de introducir una solución acuosa de amoníaco del 1 al 40% en peso y una solución acuosa de sales de metales de transición a través de al menos dos entradas en dicho recipiente agitado en el que se añade una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino por separado de las al menos dos entradas, y en el que las al menos dos entradas están diseñadas como un mezclador coaxial que comprende dos tubos dispuestos coaxialmente a través de los cuales se introducen en dicho recipiente agitado una solución acuosa de amoníaco y una solución acuosa de sales de metales de transición.

15 Las baterías secundarias de iones de 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 con respecto al rendimiento de la batería, 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.

20 El material del electrodo es de crucial importancia para las propiedades de una batería de iones de 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, en especial 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.

25 Generalmente, los óxidos de metales de transición mixtos que contienen litio se preparan por medio de 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.

30 Las baterías de iones de litio existentes todavía tienen potencial de mejora, en especial 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 puede procesarse de forma sencilla para obtener capas de electrodo de un espesor 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.

35 En los documentos WO 2012/095381 y WO 2013/117508 se desvelan procesos para la precipitación de hidróxidos o carbonatos en los que se utilizan recipientes con compartimentos. Se introduce mucha energía en el compartimento o compartimentos respectivos. Sin embargo, llevar a cabo dicho proceso a escala comercial es difícil. En el documento WO 2019/185433 también se desvela un procedimiento para precipitar un hidróxido mixto de TM en el que TM comprende Ni, Co y Mn a partir de una solución acuosa de sales de dichos metales de transición.

40 Un objeto de la presente invención era proporcionar un proceso para fabricar precursores de materiales activos catódicos para baterías de iones de litio que tengan una alta densidad de energía volumétrica y una excelente estabilidad cíclica. Más particularmente, por lo tanto, un objeto de la presente invención era proporcionar materiales de partida para baterías que fueran adecuados para producir baterías de iones de litio con una alta densidad de energía volumétrica y una excelente estabilidad cíclica. Otro objeto de la presente invención era proporcionar un proceso por medio del cual se puedan preparar materiales de partida adecuados para baterías de iones de litio.

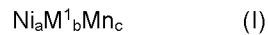
45 Sin querer atarse a ninguna teoría, se puede suponer que el proceso de litación depende del diámetro de la partícula, de la porosidad, de la superficie específica, del tamaño del cristal primario y del número de fallas de apilamiento en el último cristal de un precursor. Uno de los objetos de la presente invención era proporcionar un proceso para fabricar precursores que se puedan litiar de forma muy eficaz. Más particularmente, por lo tanto, un objetivo de la presente invención era proporcionar materiales de partida para baterías que puedan litiarse de una manera muy eficiente. También fue un objetivo de la presente innovación que el proceso de litación se vuelva menos sensible, por ejemplo, por un impacto comparable bajo de la temperatura de calcinación en las propiedades electroquímicas, tales como la capacidad de primera descarga. Esto puede obtenerse por medio de un precursor mejorado obtenido por el proceso innovador. Por consiguiente se ha encontrado el procedimiento definido al principio, denominado en lo sucesivo también proceso de acuerdo con la invención o procedimiento de acuerdo con la (presente) invención. El proceso de la invención puede llevarse a cabo en forma de un proceso discontinuo o en forma de un proceso continuo o semicontinuo. Los preferentes son procesos continuos.

El proceso inventivo es un proceso para precipitar un hidróxido mixto de TM. En el marco de la presente invención, por "hidróxidos mixtos" se entiende hidróxidos y no sólo se incluyen hidróxidos estequiométricamente puros, sino especialmente también compuestos que, además de cationes de metales de transición e iones hidróxido, también presentan aniones distintos de los iones hidróxido, por ejemplo óxido, iones e iones carbonato, o aniones que se derivan del material de partida del metal de transición, por ejemplo acetato o nitrato y especialmente sulfato.

En una realización de la presente invención, los hidróxidos mixtos pueden tener de 0,01 a 45 % en moles y preferentemente de 0,1 a 40 % en moles de aniones distintos de iones hidróxido, en base al número total de aniones de dicho hidróxido mixto. El sulfato también puede estar presente como impureza en las realizaciones en las que se utilizó un sulfato como material de partida, por ejemplo en un porcentaje de 0,001 a 1 mol%, preferentemente de 0,01 a 0,5 mol-%.

En el contexto de la presente invención, TM comprende Ni y al menos uno de Co y Mn y, opcionalmente, Al, Mg, Zr o Ti. Preferentemente, TM se selecciona del grupo formado por Ni y al menos uno de Co y Mn y, opcionalmente, Al, Mg, Zr o Ti. Aunque el Al y el Mg no son metales de transición, en el contexto de la presente invención, las soluciones de sales de TM también se denominarán en lo sucesivo soluciones de metales de transición.

En una realización de la presente invención, la TM contiene metales de acuerdo con la fórmula general (I)



en el que las variables se definen como sigue:

M¹ es Co o combinaciones de Co y al menos un elemento seleccionado entre Ti, Zr, Al y Mg,

a está en el intervalo de 0,15 a 0,95, preferentemente de 0,5 a 0,92,

b está en el intervalo de cero a 0,35, preferentemente de 0,03 a 0,2,

c está en el intervalo de cero a 0,8, preferentemente de 0,05 a 0,65,

en el que $a + b + c = 1,0$, y al menos uno de b y c es mayor que cero.

En las realizaciones en las que M¹ es de Co y al menos un elemento seleccionado entre Ti, Zr, Al y Mg, se prefiere que al menos el 95 % molar hasta el 99,9 % molar de M¹ sea Co.

En una realización de la presente invención, las variables de la fórmula (I) se definen como sigue:

a está en el intervalo de 0,8 a 0,95,

M¹ es una combinación de Co y al menos un elemento seleccionado entre Ti, Zr, Al y Mg, siendo el 95 % molar hasta el 99,9 % molar de M¹ Co,

b está en el intervalo de 0,03 a 0,2,

c es cero

y

$$a + b + c = 1.0.$$

En otra realización de la presente invención, las variables de la fórmula (I) se definen como sigue:

a está en el intervalo de 0,6 a 0,93,

M¹ es Co o una combinación de Co y al menos un elemento seleccionado entre Ti, Zr, Al y Mg, siendo del 95% molar hasta el 99,9% molar de M¹ Co,

b está en el intervalo de 0,02 a 0,2,

c está en el intervalo de 0,05 a 0,2,

y

$$a + b + c = 1.0.$$

En otra realización de la presente invención, las variables de la fórmula (I) se definen como sigue:

a está en el intervalo de 0,15 a 0,5,

b es de cero a 0,05,

c está en el intervalo de 0,55 a 0,8,

y

$$a + b + c = 1.0.$$

En otra realización de la presente invención, las variables de la fórmula (I) se definen como sigue:

5 a está en el intervalo de 0,6 a 0,95,

b es cero,

c está en el intervalo de 0,4 a 0,05,

y

$$a + c = 1.0.$$

10 Muchos elementos son ubicuos. Por ejemplo, el sodio, el cobre y el cloruro son detectables en determinadas proporciones muy pequeñas en prácticamente todos los materiales inorgánicos. En el marco de la presente invención no se tienen en cuenta proporciones inferiores al 0,02% en moles de cationes o aniones. Cualquier hidróxido mixto obtenido de acuerdo con el proceso inventivo que contenga menos del 0,02 % en moles de sodio se considera, por tanto, libre de sodio en el contexto de la presente invención.

15 En una realización de la presente invención, el proceso inventivo es un proceso para precipitar un hidróxido mixto con un diámetro de partícula promedio (D50) en el intervalo de 2 a 20 μm , preferentemente de 2 a 20 μm , más preferentemente de 4 a 16 μm , determinado por difracción LÁSER.

El proceso inventivo se lleva a cabo en un recipiente agitado. Dicho recipiente agitado puede ser un reactor de tanque agitado o un reactor de tanque agitado continuo. Dicho reactor continuo de tanque agitado puede seleccionarse entre reactores de tanque agitado que constituyan una parte de una cascada de reactores de tanque agitado, por ejemplo una cascada de dos o más reactores de tanque agitado, particularmente dos o tres reactores de tanque agitado.

En el curso del proceso inventivo, se introduce en dicho recipiente agitado una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino y una solución acuosa de metales de transición.

25 En el contexto de la presente invención, una solución acuosa de níquel y una de manganeso y cobalto y - opcionalmente - al menos un catión más tal como Al^{3+} o Mg^{2+} también se denomina solución acuosa de sales de metales de transición para abreviar.

La solución acuosa de transición de sales metálicas comprende una sal de níquel y una sal de cobalto y/o una sal de manganeso. Ejemplos preferentes de sales de níquel son especialmente las sales de níquel solubles en agua, es decir, sales de níquel que tienen una solubilidad de al menos 25 g/l y preferentemente 50 g/l, en agua destilada, determinada a 20°C. Las sales preferentes de níquel, cobalto y manganeso son en cada caso, por ejemplo, sales de sales carboxílicas, especialmente acetatos, y también sulfatos, nitratos, haluros, especialmente bromuros o cloruros, de níquel, cobalto y manganeso, estando presente el níquel como Ni^{+2} , el cobalto como Co^{+2} , y el manganeso como Mn^{+2} . Sin embargo, el Ti y/o el Zr, si procede, están presentes en un estado de oxidación de +4. El aluminio está presente en el estado de oxidación de +3, y puede introducirse, por ejemplo, en forma de aluminato de sodio o en forma de acetato o sulfato de aluminio.

La solución acuosa de sales de metales de transición puede comprender al menos otra sal de metal de transición, preferentemente otras dos o tres sales de metales de transición, en especial sales de dos o tres metales de transición o de cobalto y aluminio. Las sales de metales de transición adecuadas son especialmente sales hidrosolubles de metal(es) de transición, es decir, sales que tienen una solubilidad de al menos 25 g/l, preferentemente 50 g/l en agua destilada, determinada a 20°C ambiente. Las sales de metales de transición preferentes, especialmente las sales de cobalto y manganeso, son, por ejemplo, sales de ácidos carboxílicos, especialmente acetatos, y también sulfatos, nitratos, haluros, especialmente bromuros o cloruros, de metal de transición, estando el metal o metales de transición presentes preferentemente en el estado de oxidación +2. Dicha solución tiene preferentemente un pH comprendido en el intervalo de 1 y 5, y más preferentemente en el intervalo 2 y 4.

45 En una realización de la presente invención, es posible avanzar a partir de una solución acuosa de sales metálicas que comprenda, además de agua, uno o más disolventes orgánicos, por ejemplo, etanol, metanol o isopropanol, por ejemplo, hasta un 15 % en volumen, con respecto al agua. Otra realización de la presente invención se desarrolla a partir de una solución acuosa de sales de metales de transición que comprende menos del 0,1 % en peso, con respecto al agua, o preferentemente sin disolvente orgánico.

50 En una realización de la presente invención, dicha solución acuosa de sales de metales de transición usada en el proceso inventivo comprende amoníaco, sal de amonio o una o más aminas orgánicas, por ejemplo metilamina o

etilendiamina. La solución acuosa de sales de metales de transición comprende preferentemente menos de 10% en moles de amoníaco o de amina orgánica, sobre el metal de transición M. En una realización especialmente preferente de la presente invención, la solución acuosa de sales de metales de transición no comprende proporciones mensurables de amoníaco ni de amina orgánica.

5 Las sales de amonio preferentes pueden ser, por ejemplo, el sulfato de amonio y el sulfito de amonio.

La solución acuosa de sales de metales de transición puede tener, por ejemplo, una concentración global de metal o metales de transición en el intervalo de 0,01 a 4 mol/l de solución, preferentemente de 1 a 3 mol/l de solución.

10 En una realización de la presente invención, la proporción molar de metales de transición en la solución acuosa de sales de metales de transición se ajusta a la estequiometría deseada en el material de cátodo u óxido de metal de transición mixto que se utilizará como precursor. Puede ser necesario tener en cuenta el hecho de que la solubilidad de los distintos carbonatos de metales de transición puede ser diferente.

15 La solución acuosa de sales de metales de transición puede comprender, además de los contraiones de las sales de metales de transición, una o más sales adicionales. Se trata preferentemente de sales que no forman sales poco solubles con M, o bicarbonatos, por ejemplo, de sodio, potasio, magnesio o calcio, que pueden provocar la precipitación de carbonatos en caso de alteración del pH. Un ejemplo de tales sales es el sulfato de amonio.

En otra realización de la presente invención, la solución acuosa de sales de metales de transición no comprende ninguna otra sal.

20 En una realización de la presente invención, la solución acuosa de sales de metales de transición puede comprender uno o más aditivos que pueden seleccionarse entre biocidas, agentes complejantes, por ejemplo, amoníaco, agentes quelantes, tensioactivos, agentes reductores, ácidos carboxílicos y tampones. En otra realización de la presente invención, la solución acuosa de sales de metales de transición no comprende ningún aditivo.

25 Algunos ejemplos de agentes reductores adecuados que pueden estar en la solución acuosa de sales de metales de transición son los sulfitos, especialmente el sulfito de sodio, el bisulfito de sodio (NaHSOs), el sulfito de potasio, el bisulfito de potasio, el sulfito de amonio, y también la hidracina y las sales de hidracina, por ejemplo, el sulfato de hidrógeno de hidracina, y también los agentes reductores orgánicos hidrosolubles, por ejemplo, el ácido ascórbico o los aldehídos.

Además, se introduce en el reactor de tanque agitado una solución acuosa de amoníaco, en lo sucesivo también denominada "solución de amoníaco" o "solución acuosa de amoníaco". Dicha solución de amoníaco contiene del 1 al 40 % en peso de amoníaco, preferentemente del 10 al 25 % en peso.

30 Dicha solución de amoníaco puede comprender otros compuestos además de agua y amoníaco, por ejemplo trazas de carbonato debido al envejecimiento, o de hidróxido de metal alcalino, por ejemplo 0,01 a 5 mol-%, referido al amoníaco. Preferentemente, dicha solución de amoníaco no contiene cantidades significativas de compuestos distintos del amoníaco.

35 El proceso inventivo se lleva a cabo en un recipiente agitado e incluye llevar a cabo el proceso inventivo en un reactor de tanque agitado o en un reactor de tanque agitado continuo o en una cascada de al menos dos reactores de tanque agitado continuos, por ejemplo en una cascada de 2 a 4 reactores de tanque agitado continuos. Es preferente llevar a cabo el proceso inventivo en un reactor continuo de tanque agitado. Los reactores continuos de tanque agitado contienen al menos un sistema de desbordamiento que permite extraer continuamente -o a intervalos- las suspensiones de dicho reactor continuo de tanque agitado.

40 El proceso inventivo comprende la etapa de introducir una solución acuosa de amoníaco y una solución acuosa de sales de metales de transición a través de al menos dos entradas en dicho recipiente agitado en el que al menos dos entradas están diseñadas como un mezclador coaxial que comprende dos tubos dispuestos coaxialmente a través de los cuales se introducen una solución acuosa de amoníaco y una solución acuosa de sales de metales de transición en dicho recipiente agitado. Esta etapa también se conoce como "etapa de introducción". La solución acuosa de hidróxido de metal alcalino se introduce por separado desde las al menos dos entradas.

45 El hidróxido de metal alcalino requerido además se añade por separado desde las al menos dos entradas.

50 Las al menos dos entradas están diseñadas como un mezclador coaxial que comprende dos tubos dispuestos coaxialmente a través de los cuales se introducen en un recipiente agitado una solución acuosa de amoníaco y una solución acuosa de sales de metales de transición. En una realización de la presente invención, la etapa de introducción se lleva a cabo mediante el uso de dos o más tubos dispuestos coaxialmente a través de los cuales se introducen en dicho recipiente agitado una solución acuosa de amoníaco y una solución acuosa de sales de metales de transición. En otra realización de la presente invención, la etapa de introducción se lleva a cabo mediante el uso de exactamente un sistema de tubos dispuestos coaxialmente a través de los cuales se introducen en dicho recipiente agitado una solución acuosa de amoníaco y una solución acuosa de sales de metales de transición.

Aún más preferentemente, la solución acuosa de amoníaco y la solución acuosa de sales de metales de transición se introducen a través de dos entradas en dicho recipiente agitado en el que dichas dos entradas están diseñadas como un mezclador coaxial.

5 En una realización, se puede establecer una relación molar de NH_3 : metal de transición de 0,01 a 0,9 y más preferentemente de 0,05 a 0,65.

10 Aunque es posible que algunas partes de la solución acuosa de amoníaco y de la solución acuosa de sales de metales de transición se introduzcan también en lugares diferentes, por ejemplo hasta el 30% de la solución acuosa de hidróxido de metales alcalinos y hasta el 30% de la solución acuosa de sales de metales de transición, es preferente que toda la solución acuosa de amoníaco y la solución acuosa de sales de metales de transición se introduzcan a través de la disposición de tuberías anterior.

En una realización de la presente invención, los lugares de introducción de las soluciones acuosas de sales de metales de transición y de amoníaco están por debajo del nivel de líquido en el recipiente agitado. En otra realización de la presente invención, las ubicaciones de la introducción de las soluciones acuosas de sales de metales de transición y de amoníaco están por encima del nivel de líquido en el recipiente agitado.

15 En el curso de dicha realización preferente de la etapa de introducción, dicha solución acuosa de amoníaco puede introducirse a través de una tubería de un mezclador dispuesto coaxialmente y dicha solución de sales de metales de transición se introduce a través de la otra tubería de dichas tuberías dispuestas coaxialmente.

20 En una realización de la presente invención, la velocidad para introducir la solución acuosa de amoníaco y la solución acuosa de sales de metales de transición está en el intervalo de 0,01 a 10 m/s. A gran escala, por ejemplo en un recipiente agitado de 10 m³ o más, son preferentes velocidades de 0,5 a 5 m/s.

En una realización preferente de la presente invención, la solución acuosa de sales de metales de transición se introduce a través del tubo interior de un mezclador coaxial y la solución acuosa de amoníaco se introduce a través del tubo exterior, lo que dará lugar a un menor grado de incrustaciones.

25 En una realización de la presente invención, la solución acuosa de sales de metales de transición se introduce a través del tubo exterior de un mezclador coaxial y la solución acuosa de amoníaco se introduce a través del tubo interior, lo que dará acceso a diferentes morfologías y tamaños de partículas, especialmente (D50).

30 En una realización de la presente invención, el tubo interior de dicho mezclador coaxial tiene un diámetro interior en el intervalo de 0,5 mm a 120 mm, preferente en el intervalo de 5 mm a 50 mm, dependiendo del tamaño del recipiente. Cuanto mayor sea el recipiente, mayor será el diámetro de la punta de entrada para establecer una velocidad de flujo constante.

En una realización de la presente invención, el tubo exterior del mezclador coaxial tiene un diámetro interior en el intervalo de 1,2 a 10 veces el diámetro interior del tubo interior, preferentemente de 1,5 a 6 veces.

Dichos tubos tienen preferentemente un perfil circular.

En una realización de la presente invención, las paredes de los tubos tienen un espesor en el intervalo de 1 a 10 mm.

35 Dichos tubos pueden estar hechos de PTFE (politetrafluoroetileno), FEP (copolímero de etileno-propileno fluorado), PFA (polímero perfluoroalcoxi), acero, acero inoxidable, o de acero o acero inoxidable recubierto de PTFE, FEP o PFA (polímero perfluoroalcoxi), siendo preferente el acero inoxidable y al acero inoxidable recubierto de PFA.

En una realización de la presente invención, los tubos del mezclador coaxial están doblados. En una realización preferente de la presente invención, los tubos del mezclador coaxial no están doblados.

40 Dicho mezclador coaxial puede servir como boquilla coaxial.

45 En una realización de la presente invención, los lugares de introducción de las soluciones acuosas de sales de metales de transición y de amoníaco están por encima del nivel del líquido, por ejemplo de 3 a 50 cm. En una realización preferente de la presente invención, las ubicaciones de la introducción de las soluciones acuosas de sales de metales de transición y de amoníaco están por debajo del nivel de líquido, por ejemplo de 5 a 150 cm, preferentemente mayores de 20 cm hasta 120 cm.

En una realización de la presente invención, el valor de pH en el punto de salida de dichas al menos dos entradas se encuentra en el intervalo de 11 a 15, preferentemente de 12 a 14, determinado a 23°C.

En una realización de la presente invención las puntas de dichas al menos dos entradas están fuera de un vórtice causado por la agitación en el recipiente agitado.

En una realización de la presente invención las puntas de dichas al menos dos entradas están situadas por encima de un elemento agitador de forma que el flujo alrededor de las salidas tiene una dirección de flujo meramente vertical de arriba a abajo.

5 En varias realizaciones, especialmente cuando la turbulencia a la salida de las al menos dos entradas es demasiado baja, se forman precipitados de (oxi)hidróxido de metal mezclado a la salida de un mezclador coaxial, y pueden formar incrustaciones. En una realización preferente de la presente invención, en determinados intervalos de tiempo, las al menos dos entradas y preferentemente el mezclador coaxial se enjuagan con agua para eliminar físicamente las incrustaciones de (oxi)hidróxido de metales de transición. Dichos intervalos pueden ocurrir, por ejemplo, cada 2 minutos hasta cada dos horas, y dicho periodo de lavado puede durar entre 1 segundo y cinco minutos, preferentemente entre 1 y 30 segundos. Son preferentes intervalos de lavado lo más cortos posible a fin de evitar una dilución innecesaria del medio de reacción. En una realización de la presente invención, dicha agua puede contener amoníaco para mantener el valor del pH por encima de 7.

Separadamente de las al menos dos entradas anteriores, se añade una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino.

15 Los hidróxidos de metales alcalinos pueden seleccionarse entre hidróxidos de litio, rubidio, cesio, potasio y sodio y combinaciones de al menos dos de los anteriores, siendo preferentes el potasio y el sodio y combinaciones de los anteriores, y más preferente el sodio.

La solución acuosa de hidróxido de metal alcalino puede tener una concentración de hidróxido del orden de 0,1 a 12 mol/l, preferentemente de 1 a 10 mol/l.

20 En una realización de la presente invención, dicha solución acuosa de hidróxido de metal alcalino puede comprender amoníaco o una o más aminas orgánicas, por ejemplo, metilamina. Es preferente que no estén presentes cantidades mensurables de amina orgánica. Es más preferente que la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino no contenga ni aminas orgánicas ni amoníaco.

25 En una realización de la presente invención, la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino puede comprender algo de carbonato o hidrogenocarbonato. El hidróxido de potasio de calidad técnica suele contener algo de (bi)carbonato de potasio, y el hidróxido de sodio de calidad técnica suele contener algo de (bi)carbonato de sodio. A pesar de dicho contenido de (bi)carbonato de metal alcalino, en el contexto de la presente invención el hidróxido de metal alcalino de grado técnico respectivo se denomina hidróxido de metal alcalino para abreviar.

30 Dicha solución acuosa de hidróxido de metal alcalino se introduce por separado desde las al menos dos entradas, por ejemplo a una distancia del punto de introducción de la solución de las sales de metales de transición y del amoníaco que sea al menos 12 veces el diámetro hidráulico de la punta de la alimentación de mayor diámetro.

35 El recipiente descrito anteriormente puede incluir además una o más bombas, insertos, unidades de mezclado, deflectores, trituradores húmedos, homogeneizadores y tanques agitados que actúan como un compartimento adicional en el que tiene lugar la precipitación y que preferentemente tiene un volumen mucho menor que el recipiente descrito al principio. Algunos ejemplos de bombas especialmente adecuadas son las bombas centrífugas y las bombas de rueda periférica.

Sin embargo, en una realización preferente de la presente invención, dicho recipiente agitado carece de compartimentos separados, bucles externos o bombas adicionales.

40 En una realización de la presente invención, el proceso de acuerdo con la invención puede llevarse a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo de 20 y 90° C, preferentemente entre 30 y 80° C y más preferentemente entre 35 y 75° C. La temperatura se determina en el recipiente agitado.

El proceso de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo bajo aire, bajo atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo atmósfera de gas noble o nitrógeno, o bajo una mezcla definida de aire y gas inerte, tales como mezclas de 2 a 40 vol% de aire en N₂, o bajo atmósfera de gas reductor. Algunos ejemplos de gases reductores son, por ejemplo, el CO y el SO₂. Es preferente el trabajo en atmósfera de gas inerte.

45 En una realización de la presente invención, la solución acuosa de metales de transición y la solución acuosa de hidróxido de metal alcalino tienen una temperatura en el intervalo de 10 a 75° C antes de que se pongan en contacto en un recipiente agitado.

50 El recipiente agitado comprende un agitador. Los agitadores adecuados pueden seleccionarse entre turbinas de palas inclinadas, turbinas Rushton, agitadores de brazos cruzados, palas de disolución y agitadores de hélice. Los agitadores pueden funcionar a velocidades de rotación que conduzcan a un aporte medio de energía comprendido entre 0,1 y 10 W/l, preferentemente entre 1 y 7 W/l.

En las realizaciones en las que el recipiente agitado es un reactor de tanque agitado continuo o una cascada de al menos dos reactores de tanque agitado, los reactores de tanque agitado respectivos tienen un sistema de desbordamiento. Suspensión que contiene hidróxido metálico mixto precipitado de TM y un licor madre. En el contexto

de la presente invención, los licores madres contienen sales solubles en agua y, dado el caso, otros aditivos presentes en solución. Algunos ejemplos de posibles sales hidrosolubles incluyen sales de metales alcalinos de los contraiones de metales de transición, por ejemplo, acetato de sodio, acetato de potasio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, haluro de sodio, haluro de potasio, incluidas las correspondientes sales de amonio, por ejemplo, nitrato de amonio, sulfato de amonio y/o haluro de amonio. El licor madre comprende preferentemente sulfato de sodio y sulfato de amonio y amoniaco.

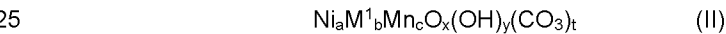
En una realización de la presente invención, el proceso inventivo se lleva a cabo en un recipiente equipado con un clarificador. En un clarificador, el licor madre se separa del hidróxido metálico mixto precipitado de TM y se retira el licor madre.

Al realizar el proceso inventivo, se forma una suspensión acuosa. A partir de dicha suspensión acuosa, puede obtenerse un hidróxido mixto particulado por medio de etapas de separación sólido-líquido, por ejemplo filtrado, secado por pulverización, secado bajo gas inerte o aire, o similares. Si se seca al aire, puede producirse una oxidación parcial, obteniéndose un oxihidróxido mixto de TM.

Los precursores obtenidos de acuerdo con el proceso inventivo son excelentes materiales de partida para materiales activos catódicos que son adecuados para producir baterías con una densidad de energía volumétrica máxima.

Hemos observado que realizando el proceso inventivo es posible llevar a cabo la coprecipitación a concentraciones de níquel y manganeso en la masa que conducen a una acumulación de Ni simultáneamente en partículas secundarias más grandes así como en los núcleos de partículas secundarias independientemente de su tamaño, preferentemente a expensas de Mn. Esta característica permanece en el material activo catódico fabricado a partir de precursores fabricados de acuerdo con la presente invención incluso después de la calcinación. Sin querer ceñirnos a ninguna teoría, partimos de la base de que las características anteriores proporcionan una excelente estabilidad cíclica.

Al realizar el proceso inventivo, se obtienen precursores para baterías de iones de litio. Los precursores fabricados de acuerdo con el procedimiento inventivo son (oxi)hidróxidos de metales de transición particulados de acuerdo con la fórmula general (II)



en el que las variables se definen como sigue:

M¹ es Co o una combinación de Co y al menos un metal seleccionado entre Ti, Zr, Al y Mg,

a está en el intervalo de 0,15 a 0,95, preferentemente de 0,5 a 0,9,

b está en el intervalo de cero a 0,35, preferentemente de 0,03 a 0,2,

c está en el intervalo de cero a 0,8, preferentemente de 0,05 a 0,65,

en la que $a + b + c = 1,0$ y al menos uno de b y c es mayor que cero,

$$0 \leq x < 1, 1 < y \leq 2.2, \text{ and } 0 \leq t \leq 0.3,$$

y dichos precursores tienen una estructura de tipo Brucita cuyo patrón de difracción de rayos X muestra fallas de apilamiento C19 con una probabilidad de transición P_x en el intervalo de 0 a 0,25% y fallas de apilamiento 3R con una probabilidad de transición P_y en el intervalo de 0 a 0,15%. Las fallas de apilamiento C19 se refieren al apilamiento (fallas) de tipo CdCl₂ dentro de la estructura de tipo Brucita y las fallas de apilamiento 3R se refieren al apilamiento (fallas) de tipo CrOOH dentro de la estructura de tipo Brucita. Puede encontrarse una descripción detallada de las fallas de apilamiento y la determinación de las probabilidades de transición en "S. Bette, B. Hinrichsen, D. Pfister, R. Dinnebier, J. Appl. Cryst. 2020, 53

En una realización de la presente invención, al menos el 60 % vol de las partículas secundarias de (oxi)hidróxido inventivo se aglomeran a partir de partículas primarias que están esencialmente orientadas radialmente, y dicho (oxi)hidróxido de metal de transición particulado tiene un factor de forma en el intervalo de 0,85 a 1 y una relación de eje de la caja delimitadora en el intervalo de 1,00 a 1,20.

A fin de determinar la relación de ejes del cuadro delimitador de una sola partícula, se establece el cuadro delimitador rectangular más pequeño posible alrededor de la imagen SEM de vista superior de una partícula. La relación de ejes se calcula a partir de la longitud de los dos lados a₁ y a₂ (con a₁ ≥ a₂) por medio de: relación de ejes de la caja delimitadora = a₁/a₂.

Mientras que una esfera perfecta poseería una relación de ejes de la caja delimitadora de 1,0, todas las desviaciones de la esfericidad perfecta conducen a una relación de ejes > 1.0.

En una realización, las variables de la fórmula (II) se definen como sigue:

ES 2 988 556 T3

a está en el intervalo de 0,8 a 0,95,

M¹ es una combinación de Co y al menos un elemento seleccionado entre Ti, Zr, Al y Mg, siendo el 95 % molar hasta el 99,9 % molar de M¹ Co,

b está en el intervalo de 0,03 a 0,2,

5 c es cero

y

$$a + b + c = 1.0.$$

En otra realización, las variables de la fórmula (II) se definen como sigue:

a está en el intervalo de 0,6 a 0,95,

10 M¹ es Co o una combinación de Co y al menos un elemento seleccionado entre Ti, Zr, Al y Mg, siendo del 95% molar hasta el 99,9% molar de M¹ Co,

b está en el intervalo de 0,03 a 0,2,

c está en el intervalo de 0,05 a 0,2,

y

15 $a + b + c = 1.0.$

En otra realización, las variables de la fórmula (II) se definen como sigue:

a está en el intervalo de 0,15 a 0,5,

b va de cero a 0,05,

c está en el intervalo de 0,55 a 0,8,

20 y

$$a + b + c = 1.0.$$

En otra realización, las variables de la fórmula (I) se definen como sigue:

a está en el intervalo de 0,6 a 0,95,

b es cero

25 c está en el intervalo de 0,4 a 0,05,

y

$$a + c = 1.0.$$

30 Las partículas primarias pueden tener forma de aguja o plaquetas o una mezcla de ambas. El término "orientado radialmente" se refiere entonces a que la longitud en el caso de las agujas o la longitud o anchura en el caso de las plaquetas están orientadas en la dirección del radio de la partícula secundaria respectiva.

La porción de partículas primarias orientadas radialmente se puede determinar, por ejemplo, por medio de SEM (Microscopía Electrónica de Barrido) de una sección transversal de al menos 5 partículas secundarias.

35 El patrón de difracción de rayos X de dicho (oxi)hidróxido muestra una estructura tipo Brucita que tiene fallas de apilamiento C19 con una probabilidad de transición P_x en el intervalo de 0 a 0,25% y fallas de apilamiento 3R con una probabilidad de transición P_y en el intervalo de 0 a 0,15%

"Esencialmente orientado radialmente" no requiere una orientación radial perfecta pero incluye que en un análisis SEM, una desviación hacia una orientación perfectamente radial sea como máximo 11 grados, preferiblemente como máximo 5 grados.

40 Preferentemente, al menos el 60% del volumen de partículas secundarias está lleno de partículas primarias orientadas radialmente. Preferentemente, sólo una pequeña parte interior, por ejemplo como máximo el 40%, preferentemente como máximo el 20%, del volumen de esas partículas está llena de partículas primarias no orientadas radialmente, por ejemplo, con orientación aleatoria.

Los (oxi)hidróxidos de metales de transición particulados inventivos tienen un factor de forma en el intervalo de 0,85 a 1 y una relación de eje de la caja delimitadora en el intervalo de 1,00 a 1,20.

5 En una realización, el tamaño de cristalito lateral del precursor fabricado según el proceso inventivo es de al menos 16 nm, preferentemente en el intervalo de 16 nm a 200 nm, más preferentemente de 30 a 150 nm. El tamaño lateral de los cristalitos se determina por difracción de rayos X mediante el uso de irradiación Mo y el ajuste de la anchura de reflexión difractada a aproximadamente $d = 2,69 \text{ \AA}$ ($33,3^\circ 2\theta$). Esto refleja el tamaño del cristalito a lo largo del plano basal de la estructura de la Brucita (grupo espacial número 164) con el índice de Miller de (1 0 0).

10 En una realización, el (oxi)hidróxido de metal de transición particulado fabricado según el procedimiento inventivo tiene un volumen total de poro/intrusión en el intervalo de 0,033 a 0,1 ml/g, preferentemente de 0,035 a 0,07 ml/g en el intervalo de tamaño de poro de 20 a 600 Å, determinado por adsorción de N₂, determinada de acuerdo con DIN 66134 (1998), cuando la preparación de la muestra para la medición de adsorción de N₂ se realiza por desgasificación a 120°C durante 60 minutos.

15 En una realización preferente, el tamaño medio de los poros de las partículas de (oxi)hidróxido de metal de transición fabricadas de acuerdo con el procedimiento inventivo se encuentra en el intervalo de 100 a 250 Å, determinado por adsorción de N₂.

En una realización, el (oxi)hidróxido de metal de transición particulado fabricado de acuerdo con el proceso inventivo tiene un diámetro de partícula secundario medio D50 en el intervalo de 2 a 20 µm, preferentemente de 4 a 16 µm e incluso más preferentemente de 10 a 16 µm.

20 En una realización, los precursores fabricados de acuerdo con el proceso inventivo tienen una superficie específica según BET (en adelante también "Superficie BET") en el intervalo de 2 a 70 m²/g, preferentemente de 4 a 50 m²/g. La superficie BET puede determinarse mediante adsorción de nitrógeno tras la desgasificación de la muestra a 200 °C durante 30 minutos o más y más allá de este tiempo, de conformidad con la norma DIN ISO 9277:2010.

En una realización, los precursores fabricados de acuerdo con el proceso inventivo tienen una distribución de tamaño de partícula [(D90) - (D10)] dividida por (D50) está en el intervalo de 0,5 a 2, preferentemente de 0,5 a 1,5.

25 En una realización, los precursores fabricados de acuerdo con el proceso inventivo tienen una interestratificación de moléculas de agua o dióxido de carbono en la estructura huésped de tipo brucita con una probabilidad de transición P_{car} en el intervalo de 0 a 0,20% determinada a partir del patrón de difracción de rayos X.

30 Los precursores obtenidos de acuerdo con el proceso inventivo son excelentes materiales de partida para materiales activos catódicos que son adecuados para producir baterías con una alta densidad volumétrica de energía y una excelente estabilidad de ciclado. Dichos materiales activos catódicos se fabrican mezclándolos con una fuente de litio, por ejemplo, Li₂O o LiOH o Li₂CO₃, cada uno de ellos sin agua o como hidratos, y calcinándolos, por ejemplo, a una temperatura comprendida entre 600 y 1000°C. Se desvela además el uso de precursores fabricados de acuerdo con el procedimiento inventivo para la fabricación de materiales activos catódicos para baterías de iones de litio, y además, se desvela un procedimiento para la fabricación de material activo catódico para baterías de iones de litio -en lo sucesivo también denominado calcinación- en el que dicho procedimiento comprende las etapas de mezclar un precursor fabricado de acuerdo con el procedimiento inventivo con una fuente de litio y tratar térmicamente dicha mezcla a una temperatura en el intervalo de 600 a 1000°C preferentemente, la proporción de precursor y fuente de litio en dicho proceso se selecciona de forma que la proporción molar de Li y TM esté en el intervalo de 0,95:1 a 1,2:1.

40 Ejemplos de calcinaciones incluyen tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de 600 a 990°C, preferentemente de 650 a 850°C. Los términos "tratamiento térmico" y "tratamiento térmico" se usan indistintamente en el contexto de la presente invención.

En una realización, la mezcla obtenida para la calcinación se calienta de 600 a 900 °C con una velocidad de calentamiento de 0,1 a 10 °C/min.

45 En una realización, la temperatura se eleva antes de alcanzar la temperatura deseada de 600 a 900°C, preferentemente de 650 a 800°C. Por ejemplo, primero la mezcla obtenida de la etapa (d) se calienta a una temperatura de 350 a 550°C y luego se mantiene constante durante un tiempo de 10 min a 4 horas, y luego se aumenta a 650 a 800°C y luego se mantiene de 650 a 800°C durante 10 minutos a 10 horas.

50 En una realización, la calcinación se realiza en un horno de solera de rodillos, un horno de empuje o un horno giratorio o una combinación de al menos dos de los anteriores. Los hornos giratorios tienen la ventaja de 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.

55 En una forma de realización, la calcinación se realiza en una atmósfera que contiene oxígeno, por ejemplo en una mezcla de nitrógeno y aire, en una mezcla de gas raro y oxígeno, en aire, en oxígeno o en aire enriquecido en oxígeno. En una realización preferente, la atmósfera en la etapa (d) 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.

5 En una realización, la calcinación se realiza bajo una corriente de gas, por ejemplo aire, oxígeno y aire enriquecido con oxígeno. Este flujo de gas puede denominarse flujo de gas forzado. Dicha corriente de gas puede tener un caudal específico comprendido entre 0,5 y 15 m³/h·kg de material de acuerdo con la fórmula general $Li_{1+x}TM_{1-x}O_2$. El volumen se determina en condiciones normales: 298 Kelvin y 1 atmósfera. Dicha corriente de gas es útil para la eliminación de productos de escisión gaseosos tales como agua y dióxido de carbono.

10 En una realización, la calcinación tiene una duración en el intervalo de una hora a 30 horas. Es preferente de 10 a 24 horas. El tiempo a una temperatura superior a 600 °C se cuenta, calentando y manteniendo, pero el tiempo de enfriamiento se desprecia en este contexto.

La presente invención se ilustra además por medio de dos dibujos y ejemplos prácticos, así como otros diagramas.

Breve descripción del dibujo, Figura 1:

- 15 A: Recipiente agitado
- B: Agitador
- C: Motor para el agitador
- D: Baffles
- E: Pared del tubo exterior de la tobera coaxial que contiene solución de NH₃.
- F: Pared del tubo interior de la boquilla coaxial que contiene solución de sulfato metálico
- 20 G: Pared del tubo para la solución de NaOH

Breve descripción del dibujo, Figura 2:

- 25 A: Recipiente agitado
- B: Agitador
- C: Motor para el agitador
- D: Baffles
- E: Pared del tubo para solución de NH₃
- F: Pared de la tubería solución de sulfato metálico
- G: Pared del tubo para la solución de NaOH

Ejemplos prácticos:

30 **Observaciones generales:**

Las concentraciones de níquel de los precursores se analizaron por medio de espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) tras disolver las muestras en ácido clorhídrico concentrado.

A fin de determinar el factor de forma y la relación de ejes de las muestras, ambas propiedades se determinaron primero para al menos 50 partículas individuales de cada muestra y luego se promediaron.

35 El factor de forma de las partículas individuales se calculó a partir del perímetro y el área determinados a partir de imágenes SEM de vista superior:

$$\text{Factor de forma} = (4\pi \text{ área}) / (\text{perímetro})^2$$

Mientras que una esfera perfecta posee un factor de forma de 1,0, cualquier desviación de la esfericidad perfecta conduce a factores de forma < 1.0

40 A fin de determinar la relación de ejes del cuadro delimitador de una sola partícula, se establece el cuadro delimitador rectangular más pequeño posible alrededor de la imagen SEM de vista superior de una partícula. La relación de ejes se calcula a partir de la longitud de los dos lados a_1 y a_2 (con $a_1 \geq a_2$) por medio de: relación de ejes de la caja delimitadora = a_1/a_2 .

45 Mientras que una esfera perfecta poseería una relación de ejes de la caja delimitadora de 1,0, todas las desviaciones de la esfericidad perfecta conducen a una relación de ejes > 1.0.

El tamaño lateral de los cristallitos, así como la probabilidad de transición P_x de las fallas de apilamiento C19, la probabilidad de transición P_y de las fallas de apilamiento 3R y la probabilidad de transición P_{car} de la interestratificación de agua o dióxido de carbono se determinaron a partir de la difracción de rayos X. La anchura del pico difractado se ajustó mediante el uso del software DIFFRAC.TOPAS V6 (Bruker AXS GmbH. Durante el ajuste de los picos se tuvo en cuenta el ensanchamiento instrumental, lo que permitió separar el ensanchamiento instrumental del ensanchamiento de la muestra. La contribución de la muestra se determina mediante el uso de una única función de perfil lorentziano que se define por medio de la siguiente ecuación:

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cos \theta}$$

I. Fabricación de los precursores de acuerdo con el procedimiento inventivo y de precursores comparativos

I.1 Fabricación de un precursor TM-OH.1:

5 El ejemplo se llevó a cabo en un recipiente agitado de 2,4 L equipado con deflectores y un agitador de brazo transversal, con un mezclador coaxial y un tubo de dosificación separado para el NaOH separado por 4 cm, véase la Figura 1, en el contexto de los ejemplos de trabajo también denominado "Recipiente 1". El recipiente 1 tuvo un desbordamiento constante de nitrógeno durante todas las reacciones. El mezclador coaxial, así como el tubo de dosificación separado para el NaOH, se situaron en el recipiente de forma que las salidas quedaran aproximadamente 5 cm por debajo del nivel del líquido. El mezclador coaxial consistía en dos tubos de acero inoxidable dispuestos coaxialmente. El diámetro interior y exterior del tubo circular interior era de 1,1 mm y 1,6 mm, respectivamente. El diámetro interior y exterior del tubo circular exterior era de 2 mm y 4 mm, respectivamente. El tubo de dosificación separado tenía un diámetro exterior de 6 mm y un diámetro interior de 2 mm.

15 El recipiente 1 se cargó con 2 l de agua desionizada y la temperatura del recipiente se ajustó a 55°C. Se activó el elemento agitador y se hizo funcionar constantemente a 1000 rpm (entrada media -4,5 W/l). Una solución acuosa de NiSO₄, CoSO₄ y MnSO₄ (relación molar 91:4,5:4,5, concentración total de metales de transición: 1,65 mol/kg), se introdujeron simultáneamente en el recipiente hidróxido de sodio acuoso (NaOH al 25% en peso) y solución acuosa de amoníaco (amoníaco al 25% en peso). La solución acuosa de metal de transición se introdujo por el tubo interior del mezclador coaxial, mientras que la solución acuosa de amoníaco se introdujo por el tubo exterior del mezclador coaxial. La solución acuosa de hidróxido de sodio se introdujo por el tubo de dosificación separado t₁. La distancia entre las salidas de los dos tubos dispuestos coaxialmente era del orden de 5 mm.

25 La relación molar entre amoníaco y metal de transición se ajustó a 0,25. La suma de los flujos de volumen se estableció para ajustar el tiempo de residencia medio a 5 horas. El caudal de la solución de NaOH se ajustó por medio de un circuito de regulación de pH para mantener el valor de pH en el recipiente agitado a un valor constante de 12,0. El aparato se hizo funcionar continuamente manteniendo constante el nivel de líquido en el recipiente de reacción. Se recogió un hidróxido mixto de Ni, Co y Mn por rebose libre del recipiente. La suspensión resultante contenía unos 120 g/l de hidróxido mixto de Ni, Co y Mn. La suspensión se lavó con agua desionizada y una solución acuosa de hidróxido sódico (1 kg de solución acuosa de hidróxido sódico al 25% en peso por kg de hidróxido sólido), se filtró y se secó a 120 °C durante la noche para obtener el precursor TM-OH.1. TM-OH.1 tenía un diámetro medio de partícula (D50) de 12,0 µm, un valor de (D90-D10)/D50 de 1,40, una densidad de toma de 1,76 g/l y una superficie BET de 26,4 m²/g.

30 I.2 Fabricación del precursor comparativo C-TM-OH.2:

El ejemplo se llevó a cabo en un recipiente agitado de 2,4 L equipado con deflectores y un agitador de brazo transversal, y tres tubos dosificadores, uno para una solución acuosa de NaOH, otro para una solución de amoníaco y otro para la solución de sulfato metálico, véase la Figura 2. La alimentación para la solución de sulfato metálico estaba separada de los otros dos tubos 8 cm cada uno, mientras que el tubo para el amoníaco estaba separado 2,5 cm del tubo para la solución de NaOH. Todos los tubos tenían un diámetro exterior de 6 mm, un diámetro interior de 2 mm y estaban situados en el recipiente de forma que la salida correspondiente quedara aproximadamente 5 cm por debajo del nivel del líquido. En el contexto de dichos ejemplos de trabajo, este recipiente también se denomina "recipiente 2". El recipiente 2 tuvo un desbordamiento constante de nitrógeno durante todas las reacciones.

40 El recipiente 2 se cargó con 2 l de agua desionizada y la temperatura del recipiente se ajustó a 55°C. Se activó el elemento agitador y se hizo funcionar constantemente a 1000 rpm (entrada media -4,5 W/l). Una solución acuosa de NiSO₄, CoSO₄ y MnSO₄ (relación molar 91:4,5:4,5, concentración total de metales de transición: 1,65 mol/kg), se introdujeron simultáneamente en el recipiente hidróxido de sodio acuoso (25% en peso de NaOH) y solución acuosa de amoníaco (25% en peso de amoníaco) por medio del tubo correspondiente.

45 La proporción molar entre el amoníaco y los metales de transición se ajustó a 0,25. La suma de los flujos de volumen se estableció para ajustar el tiempo de residencia medio a 5 horas. El caudal de la solución de NaOH se ajustó por medio de un circuito de regulación de pH para mantener el valor de pH en el recipiente agitado a un valor constante de 12,1. El aparato se hizo funcionar continuamente manteniendo constante el nivel de líquido en el recipiente de reacción. Se recogió un hidróxido mixto de Ni, Co y Mn por rebose libre del recipiente. La suspensión resultante contenía unos 120 g/l de hidróxido mixto de Ni, Co y Mn. La suspensión se lavó con agua desionizada y una solución acuosa de hidróxido sódico (1 kg de solución acuosa de hidróxido sódico al 25% en peso por kg de hidróxido sólido), se filtró y se secó a 120 °C durante la noche para obtener el precursor comparativo C-TM-OH.2. C-TM-OH.2 tenía un diámetro medio de partícula (D50) de 10,6 µm, un valor de (D90-D10)/D50 de 1,35, una densidad de toma de 1,92 g/l y una superficie BET de 30,7 m²/g.

Las imágenes SEM de TM-OH.1 y C-TM.OH.2 se muestran en la Figura 3.

Los datos de difracción de rayos X en polvo (PXRD) se recogieron mediante el uso de un difractor de laboratorio (D8 Discover, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe). El instrumento estaba equipado con un tubo de rayos X de molibdeno. La radiación K-alfa característica se monocromatizó mediante el uso de un monocromador primario de germanio doblado tipo Johansson. Los datos se recogieron en la geometría de reflexión de Bragg-Brentano en un intervalo de 2θ de 5,0 a 50°, aplicando un tamaño de paso de 0,019°. Se utilizó un detector de área LYNXEYE para recoger la señal de rayos X dispersa.

Para las mediciones XRD, los precursores se molieron mediante el uso de un molino tubular IKA y una cámara de molienda desechable MT40.100. El polvo se colocó en un portamuestras y se aplanó con una placa de vidrio.

Los análisis de refinamiento de Rietveld de las microestructuras de los materiales precursores se realizaron mediante el uso del software DIFFRAC.TOPAS V6 (Bruker AXS GmbH).

Los patrones XRD de TM-OH.1 y C-TM-OH.2 se muestran en las Figuras 5 y 5. Cabe señalar que, por ejemplo, las reflexiones en 2θ de aproximadamente 15 y 17,5 ° son diferentes en altura.

Tabla 1: Resumen de las diferentes propiedades de los precursores

precursor	Factor de forma	Relación de ejes BB	P_x [%]	P_y [%]	P_{car} [%]	Tamaño lateral de los cristalitas [nm]
TM-OH.1	0,88	1,26	0,11	0,07	0,08	62
C-TM-OH.2	0,88	1,27	0,12	0,06	0,10	14

El factor de forma y la relación de ejes se determinaron a partir de las imágenes de vista superior de las partículas mostradas en la Figura 3. Las probabilidades de transición P_x , P_y y P_{car} y el tamaño de cristallito lateral se determinaron a partir de los correspondientes patrones de difracción de rayos X mostrados en la Figura 4 y la Figura 5.

II. Fabricación de materiales activos catódicos y fabricación de electrodos

II.1 Fabricación del material activo catódico CAM.1 y del material activo catódico comparativo C-CAM.2:

A fin de obtener materiales activos catódicos, los respectivos precursores se mezclaron con $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, Al_2O_3 y $\text{Zr}(\text{OH})_4$ en una relación molar de Li:(Ni+Co+Mn) de 1,01:1, Al Li:(Ni+Co+Mn) de 0,02:1, Zr Li:(Ni+Co+Mn) de 0,0025:1, vertido en un crisol de alúmina y calentado a 350°C durante 4 horas y 720°C durante 6 horas bajo atmósfera de oxígeno (10 intercambios/h) mediante el uso de una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. El material resultante se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y posteriormente se tamizó mediante el uso de un tamaño de malla de 30 μm para obtener el material activo catódico CAM.1 de la invención a partir del precursor TM-OH.1 y el material activo catódico comparativo material C-CAM.2 del precursor comparativo C-TM-OH.2.

II.2 Fabricación de electrodos y pruebas

Fabricación de electrodos y mediciones electroquímicas en media celda: Los electrodos contenían 94% de CAM, 3% de negro de carbón (Super C65) y 3% de aglutinante (fluoruro de polivinilideno, Solef 5130). Las suspensiones se mezclaron en N-metil-2-pirrolidona y se fundieron en papel de aluminio mediante rasqueta. Tras secado de las cintas de electrodos durante 6 h a 120 °C en Después de secar los electrodos durante 6 h a 105 °C al vacío, se perforaron, pesaron y secaron electrodos circulares a 120 °C al vacío durante 12 horas antes de introducirlos en una caja de guantes llena de Ar.

Las células electroquímicas tipo planas se montaron en una guantera llenada con argón. El electrodo positivo de 14 mm de diámetro (carga $8,0 \pm 0,5 \text{ mg cm}^{-2}$) se separó de la lámina de Li de 0,58 mm de espesor por medio de un separador de fibra de vidrio (Whatman GF/D). Se usó como electrolito una cantidad de 95 μl de LiPF_6 1 M en carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC), 3:7 en peso. Las células se sometieron a ciclos galvanostáticos en un ciclador de baterías Maccor 4000 entre 3,1 y 4,3 V a temperatura ambiente aplicando las siguientes tasas C:

Tabla 2: Procedimiento de ensayo electroquímico de las semiceldas de moneda.

	Carga	Descarga
Ciclo 1	0,1 C	0,1 C
Ciclo 2-6	0,2 C + CV*	0,2 C
Ciclo 7 y 8	0,5 C + CV*	0,5 C

ES 2 988 556 T3

Ciclo 9 y 10	0,5 C + CV*	2,0 C
Ciclo 11 y 12	0,5 C + CV*	3,0 C
Ciclo 13 y 14	0,5 C + CV*	0,5 C
Ciclo 15	Medición de la resistencia	
Ciclo 16 - 40	0,5 C + CV*	1,0 C
Ciclo 41 + 42	0,5 C + CV*	0,5 C
Ciclo 43	Medición de la resistencia	
Ciclo 44 - 68	0,5 C + CV*	1,0 C

Después de cargar a las tasas C indicadas, todas las etapas de carga excepto el primero se terminaron con una etapa de tensión constante (CV*) durante 1 hora, o hasta que la corriente alcanzó 0,02C.

5 Durante la medición de la resistencia (realizada cada 25 ciclos a 25 °C), la célula se cargó a 0,2 C para alcanzar un estado de carga del 50%, en relación con la capacidad de descarga anterior. A fin de equilibrar la célula, se realizó un circuito abierto durante 30 minutos. Por último, se aplicó una corriente de descarga de 2,5 C durante 30 s para medir la resistencia. Al final del impulso de corriente, la célula se equilibró de nuevo durante 30 minutos en circuito abierto y se descargó de nuevo a 0,2 C hasta 3,0 V.

Tabla 3: Capacidad de descarga (CC) y eficiencia coulombica (EC) del material activo catódico comparativo C-CAM.2 y de los materiales activos catódicos inventivos CAM.1.

CAM	1 ^{er} ciclo DC [mA-h/g]	1 ^{er} ciclo CE	5 ^t ciclo DC [mA-h/g]	25 ^t ciclo DC [mA-h/g]	DC ciclo 50 ^m [m-Ah/g]
CAM.1	209	91,0 %	199	175	162
C-CAM.2	199	88,3 %	190	170	159

10

REIVINDICACIONES

1. Proceso para precipitar un hidróxido mixto de TM en el que TM comprende Ni y al menos uno de Co y Mn y, opcionalmente, Al, Mg, Zr o Ti a partir de una solución acuosa de sales de dichos metales de transición o de Al o de Mg, en el que dicho proceso se lleva a cabo en un recipiente agitado y comprende la etapa de introducir una solución acuosa de amoníaco del 1 al 40% en peso y una solución acuosa de sales de metales de transición a través de al menos dos entradas en dicho recipiente agitado en el que una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino se introduce por separado de las al menos dos entradas, y en el que al menos dos entradas están diseñadas como un mezclador coaxial que comprende dos tubos dispuestos coaxialmente a través de los cuales se introducen en dicho recipiente agitado una solución acuosa de amoníaco y una solución acuosa de sales de metales de transición.
2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los lugares de introducción de las soluciones acuosas de sales de metales de transición y de amoníaco están por debajo del nivel de líquido en el recipiente agitado.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los lugares de introducción de las soluciones acuosas de sales de metales de transición y de amoníaco están por encima del nivel de líquido en el recipiente agitado.
4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la solución de sales de metales de transición se introduce por el tubo interior del mezclador coaxial y la solución de amoníaco se introduce por el tubo exterior.
5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicha solución acuosa de amoníaco contiene hidróxido de metal alcalino en una relación molar con los iones metálicos inferior a 1,8.
6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el recipiente es un reactor de tanque agitado continuo.
7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que, en determinados intervalos, el mezclador coaxial se lava con agua para eliminar físicamente las incrustaciones de (oxi)hidróxido de metal de transición.
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la velocidad de introducción de la solución acuosa de amoníaco y de la solución acuosa de sales de metales de transición está comprendida entre 0,01 y 10 m/s.
9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que TM contiene metales de acuerdo con la fórmula (I)



en el que las variables se definen como sigue:

M¹ es Co o una combinación de Co y al menos un metal seleccionado entre Ti, Zr, Al y Mg,

a está en el intervalo de 0,15 a 0,95,

b está en el intervalo de cero a 0,35.

c está en el intervalo de 0 a 0,8,

y a + b + c = 1,0 y al menos uno de b y c es mayor que cero.

Figura 1

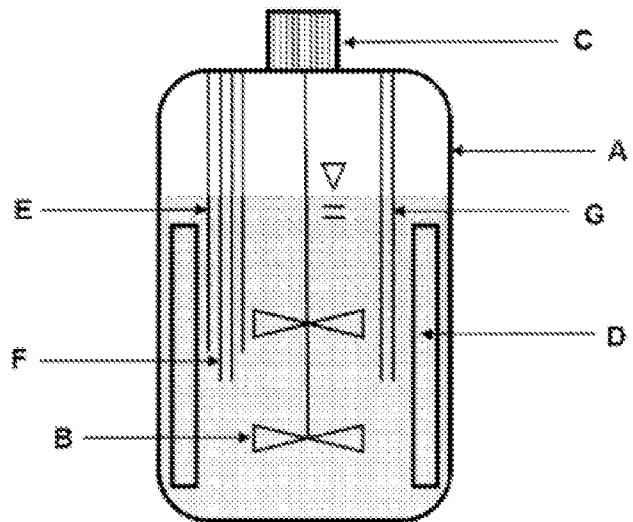


Figura 2

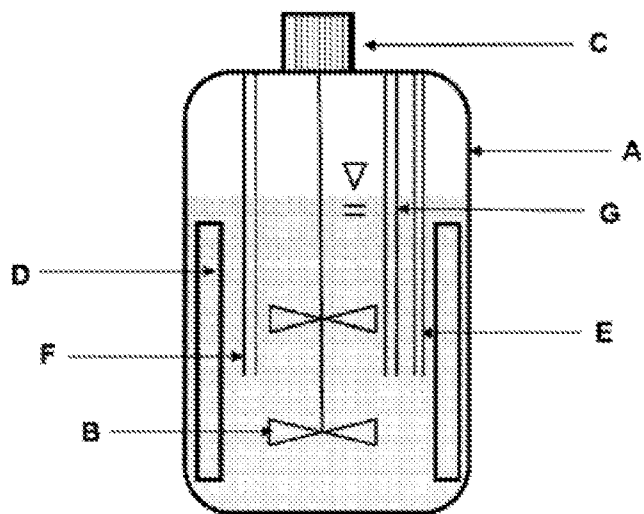


Figura 3: imágenes SEM de TM-OH.1 (izquierda) y C-TM-OH.2 (derecha).

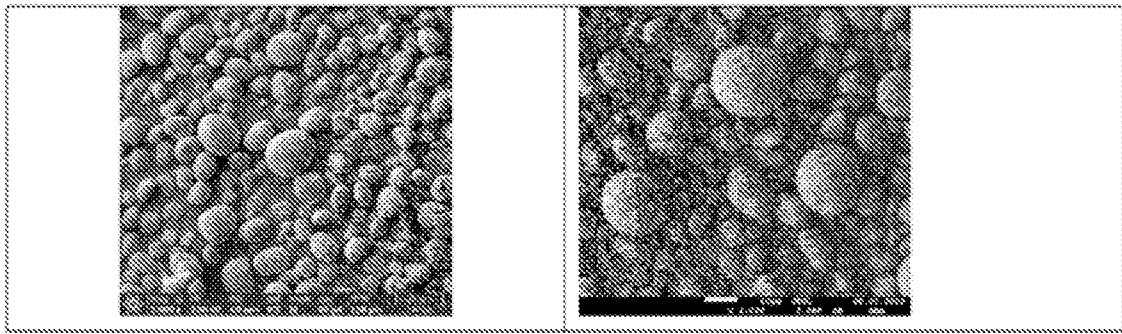


Figura 4: patrón de difracción de rayos X de TM-OH.1

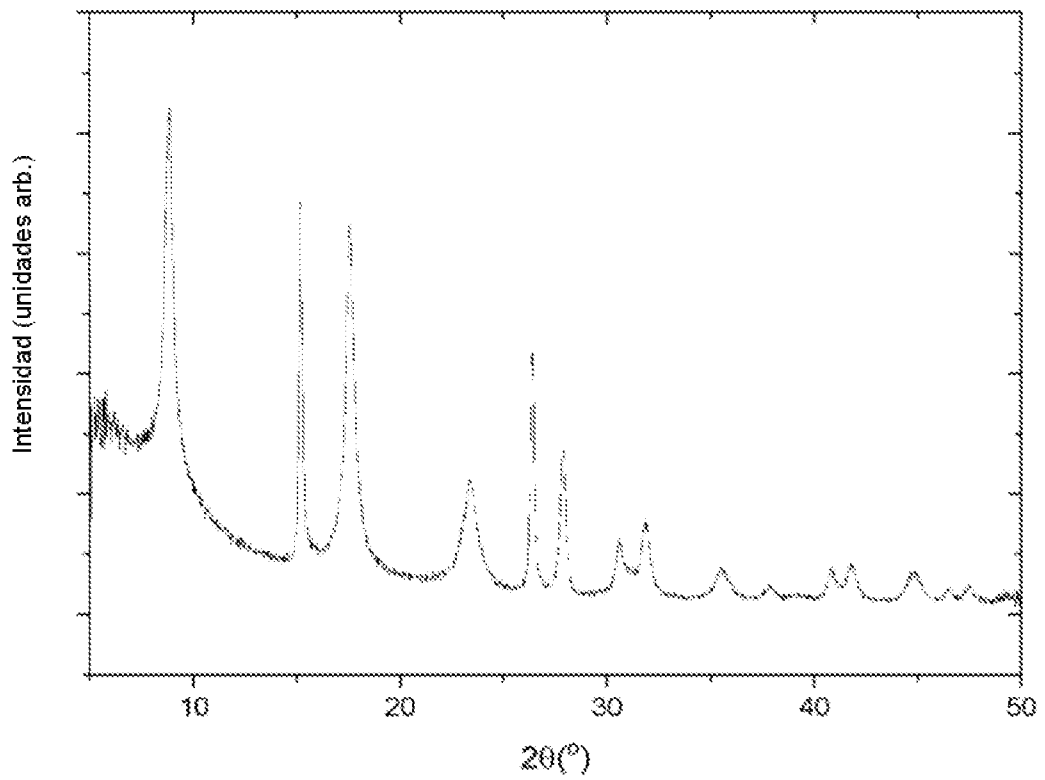


Figura 5: patrón de difracción de rayos X de C-TM-OH.2

