

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 009 908**

51 Int. Cl.:

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.07.2020 PCT/EP2020/068730**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.01.2021 WO21001505**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2020 E 20735596 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2025 EP 3994747**

54 Título: **Óxido compuesto de litio, níquel, manganeso y cobalto como material activo de electrodo positivo para baterías recargables de iones de litio**

30 Prioridad:

03.07.2019 EP 19184165
03.07.2019 EP 19184186

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.03.2025

73 Titular/es:

UMICORE (50.00%)
Rue du Marais 31
1000 Brussels, BE y
UMICORE KOREA LTD. (50.00%)

72 Inventor/es:

BLANGERO, MAXIME;
JUNG, KYUNGSUB;
YUN, BIN-NA y
KARAKULINA, OLESIA

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 3 009 908 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

Óxido compuesto de litio, níquel, manganeso y cobalto como material activo de electrodo positivo para baterías recargables de iones de litio

5

Campo técnico y antecedentes

Esta invención se refiere a un polvo de material activo de electrodo positivo de óxido a base de litio, níquel (manganeso) y cobalto para baterías secundarias de iones de litio (LIB) adecuadas para aplicaciones de vehículos eléctricos (EV) y vehículos eléctricos híbridos (HEV), que comprende partículas de óxido a base de litio y metal de transición que tienen un núcleo provisto de una capa superficial encima del núcleo. La capa superficial comprende el ion sulfato (SO_4^{2-}) mientras que la partícula comprende los elementos: Li, un metal M' y oxígeno, en donde el metal M' tiene una fórmula $\text{M}'=\text{Ni}_z\text{Mn}_y\text{Co}_x\text{A}_k$, en donde A es un dopante, $0,80 \leq z \leq 0,90$, $0,05 \leq y \leq 0,20$, $0,05 \leq x \leq 0,20$, $x+y+z+k=1$ y $0 \leq k \leq 0,01$.

10

En particular, la presente invención se refiere a un material activo de electrodo positivo de óxido a base de cobalto con alto contenido de níquel (manganeso), en lo sucesivo denominado “*compuesto de hN(M)C*”, es decir, un compuesto de hN(M)C en donde la relación atómica de Ni respecto a M' es de al menos el 75,0 % (o el 75,0 % at.), preferiblemente de al menos el 77,5 % (o el 77,5 % at.), más preferiblemente de al menos el 80 % (o el 80,0 % at.).

15

En el marco de la presente invención, % at. significa porcentaje atómico. El % at. o “porcentaje de átomos” de una expresión de un elemento dado de una concentración significa qué porcentaje de todos los átomos del compuesto reivindicado son átomos de dicho elemento.

20

El porcentaje en peso (% en peso) de un primer elemento E (E_{wt1}) en un material se puede convertir a partir de un porcentaje atómico dado (% at.) de dicho primer elemento E (E_{at1}) en dicho material aplicando la siguiente fórmula:

25

$$E_{wt1} = \frac{(E_{at1} \times E_{aw1})}{\sum_{i=1}^n (E_{ati} \times E_{awi})} \times 100\%$$

en donde el producto de E_{at1} por E_{aw1} , siendo E_{aw1} el peso atómico (o peso molecular) del primer elemento E, se divide por la suma de $E_{ati} \times E_{awi}$ para otros elementos en el material. n es un número entero que representa el número de elementos diferentes incluidos en el material.

30

Junto con el desarrollo de EV y HEV, surge la demanda de baterías de iones de litio aptas para dichas aplicaciones, y cada vez se explora más la clase de compuestos de hN(M)C como un candidato sólido para ser utilizados como materiales activos de electrodos positivos de LIB, debido a su coste relativamente bajo (con respecto a alternativas tales como los óxidos a base de litio y cobalto, etc.) y a sus mayores capacidades a voltajes operativos más altos.

35

Dicho compuesto de hN(M)C ya se conoce, por ejemplo, a partir del documento JP5584456B2, denominado a continuación en la memoria “JP'456”, o JP5251401B2 - denominado a continuación en la memoria “JP'401”.

40

El documento JP'456 describe un compuesto de hN(M)C que tiene iones SO_4^{2-} (por ejemplo, *radicales de ácido sulfúrico* según la redacción del documento JP'456) en una capa superficial de las partículas de dicho compuesto de hN(M)C en un contenido que varía de 1000 ppm a 4000 ppm. El documento JP'456 explica que cuando la cantidad de radicales de ácido sulfúrico está dentro del intervalo mencionado anteriormente, hay un aumento en la tasa de retención de capacidad y las propiedades de capacidad de descarga del compuesto. Sin embargo, si la cantidad de radicales de ácido sulfúrico es inferior al intervalo mencionado anteriormente, hay una reducción en la tasa de retención de capacidad, mientras que si esta cantidad supera el intervalo mencionado anteriormente, hay una reducción de la capacidad de descarga.

45

El documento JP'401 enseña que la aplicación de un recubrimiento de sulfato, en particular un recubrimiento de sulfato de litio, sobre las partículas primarias permite diseñar partículas secundarias, resultantes de la agregación de dichas partículas primarias recubiertas de sulfato, que tienen una estructura de poros específica que permite conferir al compuesto de hN(M)C fabricado a partir de dichas partículas secundarias una mayor durabilidad del ciclo y una mayor capacidad de descarga inicial. El documento JP'401 explica además que dicha estructura de poros específica se logra una vez que dicho recubrimiento de sulfato se lava y se retira.

50

También a partir de los documentos WO2018/158078A1, US2019/123347A1, WO2016055911A1 y EP3428124A1, se conocen compuestos de hN(M)C que contienen sulfato.

55

Aunque los compuestos de hN(M)C son prometedores por las ventajas mencionadas anteriormente, también presentan desventajas tales como un deterioro de la estabilidad cíclica, debido a su alto contenido de Ni.

60

Como ilustración de estos inconvenientes, los compuestos de hN(M)C de la técnica anterior tienen una primera capacidad de descarga baja que no es superior a 180 mAh/g (JP'456) o una retención de capacidad limitada de un máximo del 86 % (JP'401).

65

En la actualidad, por lo tanto, existe la necesidad de lograr compuestos de hN(M)C que tengan una primera capacidad de descarga suficientemente alta (es decir, de al menos 200 mAh/g), lo cual es, según la presente invención, un requisito previo para el uso de dicho compuesto de hN(M)C en LIB adecuadas para aplicaciones de (H)EV.

- 5 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un polvo de material activo de electrodo positivo que tenga una capacidad irreversible mejorada (IRRQ) de como máximo el 11,0 % obtenido mediante los métodos de análisis de la presente invención, a la vez que sea lo suficientemente seguro como para usarse en una batería secundaria de iones de litio. La presente invención también proporciona un polvo de material activo de electrodo positivo que
10 tiene una primera capacidad de carga mejorada de al menos 200 mAh/g cuando la relación atómica de Ni respecto a M' está entre el 78 % at. y el 85 % at. (por ejemplo, el 80 % at. para el EX1) y al menos 215 mAh/g cuando la relación atómica de Ni respecto a M' está entre el 85 % at. y el 90 % at. (por ejemplo, el 86 % at. para el EX2.1).

Breve resumen de la invención

- 15 Un primer aspecto de la invención es polvo de material activo de electrodo positivo para baterías de iones de litio, que comprende partículas de óxido a base de litio y metal de transición, comprendiendo dichas partículas un núcleo y una capa superficial, estando dicha capa superficial encima de dicho núcleo, comprendiendo dicha partícula los elementos:

20 Li, M' y oxígeno, en donde M' tiene la fórmula: $M' = Ni_z Mn_y Co_x A_k$, en donde A es un dopante, $0,80 \leq z \leq 0,90$, $0,05 \leq y \leq 0,20$, $0,05 \leq x \leq 0,20$, $x+y+z+k=1$ y $0 \leq k \leq 0,01$,

teniendo dicho polvo de material activo de electrodo positivo una mediana del tamaño de partícula D50 que varía de 5 μ m a 15 μ m y un espesor de capa superficial que varía de 10 nm a 200 nm,

- 25 comprendiendo dicha capa superficial el ion sulfato (SO_4^{2-}) en un contenido superior o igual al $6,78 \cdot z - 4,83$ % en peso e inferior o igual al $6,78 \cdot z - 4,33$ % en peso con respecto al peso total del material activo de electrodo positivo.

Un aspecto adicional de la invención es un polvo de material activo de electrodo positivo, en donde dichas partículas de óxido a base de litio y metal de transición comprenden además aluminio y tienen una cobertura superficial de Al A1/A2 que es superior o igual a 100, en donde A1 es una relación atómica Al/(Ni+Mn+Co+Al+S) de los elementos Al, Ni, Mn, Co y S contenidos en la capa superficial, obteniéndose dicha relación atómica A1 mediante análisis
30 espectral por XPS y en donde A2 es una relación atómica Al/(Ni+Mn+Co+Al+S) del total de Al, Ni, Mn, Co y S que contenían las partículas y obtenido mediante ICP.

- 35 Un aspecto adicional de la invención es un polvo de material activo de electrodo positivo, en donde dichas partículas de óxido a base de litio y metal de transición tienen un contenido de carbono de menos de 200 ppm.

Un aspecto adicional de la invención es un polvo de material activo de electrodo positivo, en donde dichas partículas de óxido a base de litio y metal de transición tienen una relación atómica de Li/(Ni+Mn+Co+A) o una relación atómica
40 de Li/(Ni+Mn+Co+A+Al) superior o igual a 0,96 e inferior o igual a 1,05.

Un aspecto adicional de la invención es un polvo de material activo de electrodo positivo, en donde dichas partículas de óxido a base de litio y metal de transición presentan un pico de Al2p con una intensidad de pico máxima en el intervalo de energías de enlace de $73,0 \pm 0,2$ eV a $74,5 \pm 0,2$ eV, preferiblemente de $73,6 \pm 0,2$ eV a $74,1 \pm 0,2$ eV,
45 obteniéndose dicha intensidad mediante análisis espectral por XPS.

Un aspecto adicional de la invención es un polvo de material activo de electrodo positivo, en donde dichas partículas de óxido a base de litio y metal de transición comprenden una fase de $LiAlO_2$ y una fase de $LiM''_{1-a}Al_aO_2$ en donde M'' que comprende Ni, Mn y Co, estando dicha fase de $LiAlO_2$ presente en la capa superficial en un contenido superior o
50 igual al 0,10 % at. e inferior o igual al 0,30 % en peso con respecto al contenido atómico total de M' en el polvo de material activo de electrodo positivo, estando dicha fase de $LiM''_{1-a}Al_aO_2$ presente en la capa superficial en un contenido inferior al 0,14 % at. con respecto al contenido atómico total de M' en el polvo de material activo de electrodo positivo.

Un aspecto adicional de la invención es un polvo de material activo de electrodo positivo, en donde dichas partículas de óxido a base de litio y metal de transición tienen una cobertura superficial de iones sulfato S1/S2 que es superior
55 a 0,85 e inferior o igual a 2,00, en donde S1 es una cantidad de ion sulfato contenida en la capa superficial, y en donde S2 es una cantidad total de ion sulfato contenida en las partículas, ambas obtenidas mediante ICP.

Un aspecto adicional de la invención es un polvo de material activo de electrodo positivo, en donde dichas partículas de óxido a base de litio y metal de transición tienen una fórmula general: $Li_{1+a}(Ni_z Mn_y Co_x Al_v S_w)_{1-k} A_k O_2$, en donde solo A es un dopante, en donde $0,80 \leq z' \leq 0,90$, $0,05 \leq y' \leq 0,20$, $0,05 \leq x' \leq 0,20$, $x'+y'+z'+v+w+k=1$, $0,0018 \leq v \leq 0,0053$,
60 $0,006 \leq w \leq 0,012$, $-0,05 \leq a' \leq 0,05$ y $0 \leq k \leq 0,01$.

Un aspecto adicional de la invención es un polvo de material activo de electrodo positivo, en donde A es uno o más de Al, B, S, Mg, Zr, Nb, W, Si, Ba, Sr, Ca, Zn, Cr, V, Y y Ti, en donde la cantidad de cada uno de los elementos de A es superior a 100 ppm con respecto al peso total del polvo de material activo de electrodo positivo.
65

ES 3 009 908 T3

Un aspecto adicional de la invención es un polvo de material activo de electrodo positivo, en donde el espesor de la capa superficial corresponde a una distancia mínima D definida como:

$$D \text{ (en nm)} = L_{S1} - L_{S2},$$

en donde L_{S1} es una ubicación de primer punto en el centro de una partícula, L_{S2} es una ubicación de segundo punto en una línea definida entre dicha ubicación de primer punto y un centro geométrico de dicha partícula,

en donde un contenido de S medido mediante TEM-EDS en la ubicación de segundo punto L_{S2} es superior o igual al 0 % at. e inferior o igual al 5,0 % de un contenido de S medido en la ubicación de primer punto, definiéndose dicho segundo contenido de S (S_2) como:

$$S_2 \text{ (en \% at.)} = S_3 \pm 0,1 \% \text{ at.},$$

siendo S_3 un contenido de S (en % at.) en una ubicación de tercer punto (L_{S3}) en dicha línea, estando dicho tercer punto ubicado en cualquier ubicación entre el centro geométrico de dicha partícula y la ubicación de segundo punto L_{S2} .

Un aspecto adicional de la invención es un polvo de material activo de electrodo positivo, en donde:

$$S_1 - S_2 \geq 10,0 \% \text{ at.}$$

siendo S_1 el primer contenido de S (en % at.) en la ubicación de primer punto (L_{S1}).

Un aspecto adicional de la invención es un polvo de material activo de electrodo positivo, en donde el Al está presente en la capa superficial en un contenido I definido como:

$$I \text{ (\% en moles)} = \left(\frac{Al}{M^*} \right)_{ICP} \times (Al_{superficie}/Al_{total})$$

con:

- $\left(\frac{Al}{M^*} \right)_{ICP}$ es la relación atómica entre el contenido de Al y el contenido de M^* en el polvo medida mediante ICP, en donde M^* es un contenido atómico total de Ni, Mn, Co, Al y S, y

-

$$Al_{superficie}/Al_{total} = \frac{\frac{4}{3}\pi (Área2)^3 - \frac{4}{3}\pi (Área2 - Área1)^3}{\frac{4}{3}\pi (Área2)^3} \times 100$$

, en donde:

- $Al_{superficie}$ es el contenido de Al en % at. en la capa superficial medido mediante EDS;

- Al_{total} el contenido total de Al en % at. en las partículas de dicho polvo medido mediante EDS;

- Área1 es la integral del contenido de Al/ M^* medido mediante TEM-EDS de sección transversal sobre D:

$$Área1 \text{ (\% at./\% at.)} = \int_{x=0}^{x=D} \frac{Al}{M^*}(x),$$

donde:

- $Al(x)$ es el contenido atómico del Al en un punto x de una partícula en sección transversal medido mediante TEM EDS de sección transversal,

- $M^*(x)$ es el contenido atómico de Ni, Mn, Co, Al y S, en un punto x de una partícula en sección transversal medido mediante TEM EDS de sección transversal, y

- x es la distancia expresada en nm medida mediante TEM entre dichas ubicaciones de primer y segundo punto.

- Área2 es la integral del contenido de Al/ M^* medido mediante SEM EDS transversal sobre una distancia C:

65

$$\text{Área2 (\% at./\% at.)} = \int_{x=0}^{x=C} \frac{Al}{M^*} (x),$$

donde:

- 5
- Al(x) es el contenido atómico del Al en un punto x de una partícula en sección transversal medido mediante TEM EDS de sección transversal,
 - M*(x) es el contenido atómico de Ni, Mn, Co, Al y S, en un punto x de una partícula en sección transversal medido mediante TEM EDS de sección transversal, y
 - x es la distancia expresada en nm y medida por TEM entre dicha ubicación de primer punto (en x = 0 nm) y el centro geométrico de dicha partícula (en x = C), en donde C varía preferiblemente de 2,5 µm a 7,5 µm.
- 10
- 15 Un aspecto adicional de la invención es un proceso para la fabricación de un material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas consecutivas de
- a) Preparar un compuesto de óxido a base de litio y metal de transición,
 - 20 b) mezclar dicho compuesto de óxido a base de litio y metal de transición con una fuente de iones sulfato y con agua, obteniendo de este modo una mezcla, y
 - c) 25 calentar la mezcla en una atmósfera oxidante en un horno a una temperatura entre 350 °C y menos de 500 °C, preferiblemente como máximo 450 °C, durante un tiempo entre 1 hora y 10 horas para obtener el polvo de material activo de electrodo positivo según la presente invención.

Un aspecto adicional de la invención es una batería que comprende el polvo de material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

- 30 Un aspecto adicional de la invención es el uso de la batería de la invención o del material activo de electrodo positivo en un vehículo eléctrico o en un vehículo eléctrico híbrido.

Resumen de la invención

- 35 Este objetivo se logra proporcionando un compuesto de material activo de electrodo positivo para baterías de iones de litio, que comprende partículas de óxido a base de litio y metal de transición, comprendiendo dichas partículas un núcleo y una capa superficial, estando dicha capa superficial encima de dicho núcleo, comprendiendo dicha partícula los elementos: Li, M' y oxígeno, en donde M' tiene una fórmula: M'=Ni_zMn_yCo_xA_k, en donde A es un dopante, 0,80 ≤ z ≤ 0,90, 0,05 ≤ y ≤ 0,20, 0,05 ≤ x ≤ 0,20, x+y+z+k=1 y 0 ≤ k ≤ 0,01, que comprende partículas que tienen una mediana del tamaño de partícula D50 que varía de 5 µm a 15 µm, comprendiendo dichas partículas una capa superficial que tiene un espesor de 5 nm a 200 nm, preferiblemente de 10 nm a 200 nm, comprendiendo dicha capa superficial el ion sulfato (SO₄²⁻) en un contenido superior o igual al 6,78 · z - 4,83 % en peso e inferior o igual al 6,78 · z - 4,33 % en peso con respecto al peso total del material activo de electrodo positivo. Preferiblemente, el material activo de electrodo positivo tiene un valor z que varía entre 0,80 y 0,86, incluidos esos valores.
- 40
- 45

En el marco de la presente invención, ppm significa partes por millón para una unidad de concentración, expresando 1 ppm = 0,0001 % en peso.

- 50 Además, en el marco de la presente invención, el término “azufre” se refiere a la presencia de átomos de azufre o elemento de azufre (también denominado azufre elemental) en el compuesto de material activo de electrodo positivo reivindicado.

- En una realización preferida, se logra una primera capacidad descarga mejorada de más de 200 mAh/g, como se ilustra en los resultados proporcionados en la tabla 3 (véase más adelante, sección G) Resultados), con una batería que usa un polvo de material activo de electrodo positivo según el ejemplo EX1 con un contenido de níquel del 80 % at., que tiene las siguientes características:
- 55

- un contenido de azufre en la capa superficial del 0,28 % en peso con respecto al peso total del polvo,
- un contenido de iones sulfato del 0,84 % en peso en la capa superficial,
- 60 - la capa superficial tiene un espesor de 100 nm y una mediana del tamaño de partícula D50 de 12,8 µm.

- Además, esta observación es sorprendente, ya que supera los prejuicios establecidos por la técnica anterior, que enseña que si el contenido de SO₄²⁻ en la capa superficial de los compuestos de hN(M)C es superior a 4000 ppm, entonces hay una reducción en la capacidad de descarga del compuesto.
- 65

La presente invención se refiere a las siguientes realizaciones:

Realización 1

- 5 En un primer aspecto, la invención se refiere a un polvo de material activo de electrodo positivo adecuado para baterías de iones de litio, que comprende partículas de óxido a base de litio y metal de transición, comprendiendo dichas partículas un núcleo y una capa superficial, estando dicha capa superficial encima de dicho núcleo, comprendiendo dicho núcleo los elementos:
- 10 Li, un metal M' y oxígeno, en donde el metal M' tiene la fórmula $M' = Ni_z Mn_y Co_x A_k$, en donde A es un dopante, $0,80 \leq z \leq 0,90$, $0,05 \leq y \leq 0,20$, $0,05 \leq x \leq 0,20$, $x+y+z+k=1$ y $0 \leq k \leq 0,01$, teniendo dicho polvo de material activo de electrodo positivo una mediana del tamaño de partícula D50 que varía de 5 μm a 15 μm , y un espesor de capa superficial que varía entre 5 nm y 200 nm, preferiblemente de al menos 10 nm y de no más de 200 nm,
- 15 comprendiendo dicha capa superficial el ion sulfato (SO_4^{2-}) en un contenido superior o igual al $6,78 \cdot z - 4,83$ % en peso e inferior o igual al $6,78 \cdot z - 4,33$ % en peso con respecto al peso total del material activo de electrodo positivo.
- En otra realización, la capa superficial comprende el ion sulfato (SO_4^{2-}) en un contenido superior o igual al $6,78 \cdot z - 4,68$ % en peso e inferior o igual al $6,78 \cdot z - 4,48$ % en peso con respecto al peso total del material activo de electrodo positivo.
- 20 Preferiblemente, la capa superficial tiene un espesor que varía de 50 nm a 200 nm, más preferiblemente de 100 nm a 200 nm, con la máxima preferencia de 100 nm a 150 nm.
- En otra realización, el polvo de material activo de electrodo positivo de esta **Realización 1** comprende partículas de óxido a base de litio y metal de transición que tienen una cobertura superficial de iones sulfato S1/S2 que es superior a 0,85 e inferior o igual a 2,00, en donde S1 es una cantidad de ion sulfato contenida en la capa superficial de partículas de óxido a base de litio y metal de transición, y en donde S2 es una cantidad total de ion sulfato en el polvo de material activo de electrodo positivo.
- 25 En otra realización, el polvo de material activo de electrodo positivo también comprende un dopante A. La fuente de A puede introducirse en la suspensión durante la etapa de coprecipitación de la preparación del precursor o puede mezclarse posteriormente con el precursor preparado, seguido de calentamiento. Por ejemplo, la fuente de A puede ser un compuesto de nitrato, óxido, sulfato o carbonato, pero no se limita a estos ejemplos. El dopante se añade generalmente para mejorar el rendimiento del material activo de electrodo positivo, tal como para apoyar la difusión del litio o suprimir la reacción secundaria con el electrolito. El dopante se distribuye generalmente de forma homogénea en un núcleo. El dopante en el material activo de electrodo positivo se identifica mediante una combinación de métodos analíticos, tales como la combinación de un método de plasma acoplado inductivamente (ICP) y TEM-EDS (microscopía electrónica de transmisión - espectroscopía de rayos X por dispersión de energía) (véase la Sección E).
- 30 Preferiblemente, dichas partículas de óxido a base de litio y metal de transición tienen una morfología monolítica o policristalina. Una morfología monolítica se refiere a la morfología de una sola partícula o de una partícula secundaria que consiste en dos o tres partículas primarias, observadas con técnicas de microscopio adecuadas, tales como el microscopio electrónico de barrido (SEM). Un polvo se denomina polvo monolítico en caso de que el 80 % o más del número de partículas en un campo de visión de: al menos 45 μm x al menos 60 μm (es decir, de al menos 2700 μm^2), preferiblemente de: al menos 100 μm x al menos 100 μm (es decir, de al menos 10000 μm^2), proporcionado mediante SEM tenga la morfología monolítica. Una morfología policristalina representa una morfología de partícula secundaria que consiste en más de tres partículas primarias. En la figura 1.1 y la figura 1.2, respectivamente, se muestran ejemplos de imágenes de SEM para partículas con morfologías monolíticas y policristalinas.
- 35 Un material activo positivo se define como un material que es electroquímicamente activo en un electrodo positivo. Por material activo, debe entenderse un material capaz de capturar y liberar iones de Li cuando se somete a un cambio de voltaje durante un período de tiempo predeterminado.

Realización 2

- 55 En una segunda realización, preferiblemente según la **Realización 1**, dichas partículas de óxido a base de litio y metal de transición comprenden además aluminio y tienen un pico de Al2p que tiene una intensidad máxima en el intervalo de energías de enlace que va de $73,0 \pm 0,2$ eV a $74,5 \pm 0,2$ eV, preferiblemente de $73,6 \pm 0,2$ eV a $74,1 \pm 0,2$ eV, dicha intensidad obtenida mediante análisis espectral por XPS.
- 60 Una intensidad de pico máxima de un pico de Al2p en los intervalos mencionados anteriormente indica que la principal forma de Al en la capa superficial es LiAlO₂. Un compuesto de hN(M)C que tiene una intensidad de pico máxima de un pico de Al2p en el intervalo de 73,0 eV, preferiblemente de 73,6 eV a 74,5 eV, preferiblemente 74,1 eV, presenta una mayor capacidad específica y un mejor ciclo de vida cuando se usa en una batería, como se ilustra en la tabla 3 y la tabla 5.

Realización 3

En una tercera realización, preferiblemente según la **Realización 2**, dichas partículas de óxido a base de litio y metal de transición tienen una cobertura superficial de Al A1/A2 que es superior o igual a 100, en donde A1 es una relación atómica $Al/(Ni+Mn+Co+Al+S)$ de los elementos Al, Ni, Mn, Co y S contenidos en la capa superficial, obteniéndose dicha relación atómica A1 mediante análisis espectral por XPS y en donde A2 es una relación atómica $Al/(Ni+Mn+Co+Al+S)$ del total de Al, Ni, Mn, Co y S que contenían las partículas y se obtuvo mediante ICP.

A1 se obtiene mediante el siguiente método que comprende las etapas sucesivas de:

- 1) adquirir un espectro de XPS de partículas de óxido a base de litio y metal de transición;
- 2) deconvolucionar dicho espectro de XPS para identificar tres picos distintivos (pico1 de Al, pico2 de Al y pico3 de Al) que tienen tres áreas respectivas (área_1, área_2, área_3), asignadas a compuestos de $LiM^{1-a}Al_aO_2$ (pico1 de Al; área_1) $LiAlO_2$ (pico2 de Al; área_2) y Al_2O_3 (pico3 de Al; área_3), respectivamente;
- 3) calcular el valor total de área de pico de Al2p sumando las áreas (_1 a _3) de dichos tres picos distintivos; y
- 4) convertir dicho valor de área de pico de Al2p en una relación atómica A1 (% at./% at.) = $(Al/(Ni+Mn+Co+Al+S))$

La etapa (4) se obtiene según el siguiente método, que comprende las etapas sucesivas de:

- a) ajustar los picos de XPS primarios de Ni, Mn, Co y S usando el software Thermo Scientific Advantage con una función de fondo inteligente para obtener el área de pico de cada elemento;
- b) convertir el área de pico de Ni, Mn, Co y S obtenida de la etapa 4 a) y el área de pico de Al obtenida de la etapa 3) en % at. usando el software Thermo Scientific Advantage y la biblioteca de sensibilidad relativa Scofield.
- c) convertir dicho % at. de Al2p en A1 dividiendo el valor del % at. de Al entre el total del % at. de Ni, Mn, Co, Al y S.

Un valor de cobertura superficial de Al A1/A2 de al menos 100 indica que está presente una distribución espacial uniforme del Al contenido en la capa superficial. Como se ilustra en el ejemplo 1, un compuesto de hN(M)C que tiene Al distribuido uniformemente en la capa superficial presenta una mayor capacidad específica y un mejor ciclo de vida cuando se usa en una batería, como se demuestra en la tabla 3 y la tabla 5.

Realización 4

En una cuarta realización, preferiblemente según la **Realización 2 o 3**, dichas partículas de óxido a base de litio y metal de transición tienen un contenido de aluminio del 0,05 % en peso al 0,15 % en peso, con respecto al peso total del polvo.

Realización 5

En una quinta realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 2 a 4**, dicha capa superficial de partículas de óxido a base de litio y metal de transición comprende una fase de $LiAlO_2$ y un $LiM^{1-a}Al_aO_2$ en donde M' comprende Ni, Mn y Co.

El contenido (atómico) de fase de $LiAlO_2$ en la capa superficial es superior o igual al 0,10 % at. e inferior o igual al 0,30 % at. con respecto al contenido atómico total de M' en el polvo de material activo de electrodo positivo.

El contenido (atómico) de fase de $LiM^{1-a}Al_aO_2$ en la capa superficial es superior o igual al 0 % at. e inferior o igual al 0,14 % at. con respecto al contenido atómico total de M' en el polvo de material activo de electrodo positivo.

Un contenido atómico de la fase de $LiM^{1-a}Al_aO_2$ por encima del 0,14 % at. conduce a un deterioro del rendimiento de la batería.

En otra realización, al menos el 19 % at. y como máximo el 56 % at. del contenido de aluminio incluido en la capa superficial está contenido en la fase de $LiAlO_2$ de dicha capa superficial. Por lo tanto, está presente en dicha capa superficial como un elemento que constituye el compuesto $LiAlO_2$.

En otra realización, como máximo el 26 % at. del contenido de aluminio incluido en la capa superficial está contenido en la fase de $LiM^{1-a}Al_aO_2$ de dicha capa superficial.

En el marco de la presente invención, el término "aluminio" se refiere a la presencia de átomos de aluminio o elementos de aluminio (también denominado aluminio elemental) en el compuesto de material activo de electrodo positivo según la **Realización 5**.

La cantidad respectiva de la fase de LiAlO_2 y la fase de $\text{LiM}^{n-1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$ se obtienen según las etapas 4) a a c) descritas en la **Realización 3**.

Realización 6

5 En una sexta realización, preferiblemente según cualquiera de las **Realizaciones 1 a 5**, dicho polvo de material activo de electrodo positivo tiene, según ellas, un contenido de carbono inferior a 200 ppm.

10 Dado que un alto contenido de carbono (por ejemplo, superior a 200 ppm) está relacionado con reacciones secundarias durante el ciclo cuando el polvo de material activo de electrodo positivo está en contacto con un electrolito de la batería, un compuesto de hN(M)C con un contenido de carbono inferior (por ejemplo, de no más de 200 ppm) conduce a un rendimiento electroquímico mejorado, tal como una buena capacidad irreversible, pero limitada a esto, cuando se cicla en una batería.

Realización 7

15 En una séptima realización, preferiblemente según cualquiera de las anteriores **Realizaciones**, el polvo de material activo de electrodo positivo tiene una fórmula general: $\text{Li}_{1+a}((\text{Ni}_z\text{Mn}_y\text{Co}_x\text{Al}_v\text{S}_w)_{1-k}\text{A}_k)_{1-a}\text{O}_2$, en donde solo A es un dopante, en donde: $0,80 \leq z' < 0,90$, $0,05 \leq y' \leq 0,20$, $0,05 \leq x' \leq 0,20$, $x'+y'+z'+v+w+k=1$, $0,0018 \leq v \leq 0,0053$, $0,006w \leq 0,012$, $-0,05 \leq a' \leq 0,05$ y $0 \leq k \leq 0,01$. En otra realización, z' es inferior o igual a 0,86 y superior o igual a 0,80.

Realización 8

20 En una 8ª realización, preferiblemente según cualquiera de las anteriores **Realizaciones**, A es uno o más de los siguientes elementos: Al, B, S, Mg, Zr, Nb, W, Si, Ba, Sr, Ca, Zn, Cr, V, Y y Ti. En otra realización, la cantidad de cada uno de los elementos de A es superior a 100 ppm con respecto al peso total del polvo de material activo de electrodo positivo.

Realización 9

25 En una 9ª realización, preferiblemente según cualquiera de las anteriores **Realizaciones**, el núcleo está libre del elemento S y/o del elemento Al.

Realización 10

35 En una 10ª realización, preferiblemente según cualquiera de las anteriores **Realizaciones**, el espesor de la capa superficial se define como una distancia mínima entre un primer punto ubicado en la periferia de una sección transversal de una partícula y un segundo punto ubicado en una línea definida entre dicho primer punto y un centro geométrico (o centroide) de dicha partícula, en donde el contenido de S medido mediante TEM-EDS (véase la Sección E) en la ubicación de segundo punto (S_2) y en cualquier ubicación entre dicha ubicación de segundo punto y el centro de la partícula es $0 \text{ \% at.} \pm 0,1 \text{ \% at.}$

40 El contenido de S en la ubicación de segundo punto (S_2) es constante: puede ser superior al 0 \% at. y debe ser inferior o igual al $5,0 \text{ \%}$ de un primer contenido de S en la ubicación de primer punto (S_1), siendo dicho segundo contenido de S_2 igual a un contenido de S en una ubicación de tercer punto (S_3) en dicha línea, estando ubicado dicho tercer punto en cualquier ubicación entre el centro geométrico de dicha partícula y la ubicación de segundo punto.

45 En otras palabras, el espesor de la capa superficial corresponde a una distancia mínima D definida como:

$$D \text{ (en nm)} = L_{S1} - L_{S2},$$

50 en donde L_{S1} es una ubicación de primer punto en la periferia de una partícula, L_{S2} es una ubicación de segundo punto en una línea definida entre dicha ubicación de primer punto y un centro geométrico de dicha partícula como se ilustra en la figura 2,

55 en donde un segundo contenido de S se mide mediante TEM-EDS en la ubicación de segundo punto L_{S2} es superior o igual al 0 \% at. e inferior o igual al $5,0 \text{ \%}$ de un primer contenido de S (S_1) medido en la ubicación de primer punto, definiéndose dicho segundo contenido de S (S_2) como:

$$S_2 \text{ (en \% at.)} = S_3 \pm 0,1 \text{ \% at.},$$

y opcionalmente

$$60 \quad S_1 - S_2 \geq 10,0 \text{ \% at.}$$

65 siendo S_3 un tercer contenido de S (en \% at.) en una ubicación de tercer punto (L_{S3}) en dicha línea, estando dicho tercer punto ubicado en cualquier ubicación entre el centro geométrico de dicha partícula y la ubicación de segundo punto L_{S2} .

Cuando S_2 y S_3 son superiores al 0,0 % at., el segundo y el tercer contenido de S corresponden al contenido de S, medido mediante TEM-EDS, presente como dopante en el núcleo de las partículas según la invención.

El protocolo de TEM-EDS se aplica de la siguiente manera:

1) Se extrae una lámina de TEM de sección transversal de las partículas de óxido a base de litio y metal de transición cortando la muestra de partículas utilizando un haz de iones de Ga para obtener una muestra preparada.

2) La muestra preparada (una sección transversal de partícula) se escanea con un barrido lineal de TEM/EDS desde el borde externo de la capa superficial hasta el centro de una partícula de óxido a base de litio y metal de transición, para proporcionar un análisis cuantitativo de los elementos de la sección transversal.

3) El contenido de Al y S detectado por EDS se normaliza mediante M^* , donde M^* es el atómico total de Ni, Mn, Co, Al y S en la lámina escaneada.

4) El barrido lineal medido de Al/M^* y S/M^* se traza entonces en función de una distancia lineal en una sección transversal de dicha partícula.

Las etapas 1) a 4) mencionadas anteriormente se repiten tantas veces como haya partículas a analizar.

La medición por TEM-EDS mencionada anteriormente se realiza en al menos una partícula. Cuando se mide más de una partícula, Al/M^* y S/M^* se promedian numéricamente.

Realización 11

En una 11ª **Realización**, preferiblemente según la **Realización 10**, Al está presente en la capa superficial en un contenido / definido como:

$$l (\% \text{ en moles}) = \left(\frac{Al}{M^*} \right)_{ICP} \times (Al_{superficie} / Al_{total})$$

, con:

- $\left(\frac{Al}{M^*} \right)_{ICP}$ es la relación atómica entre el contenido de Al y el contenido de M^* en el polvo medida mediante ICP, en donde M^* es un contenido atómico total de Ni, Mn, Co, Al y S, y

$$Al_{superficie} / Al_{total} = \frac{\frac{4}{3}\pi(Area2)^3 - \frac{4}{3}\pi(Area2 - Area1)^3}{\frac{4}{3}\pi(Area2)^3} \times 100$$

, en donde:

- $Al_{superficie}$ es el contenido de Al en % at. en la capa superficial medido mediante EDS;
- Al_{total} el contenido total de Al en % at. en las partículas de dicho polvo medido mediante EDS;
- Área1 es la integral del contenido de Al/M^* medido mediante TEM-EDS de sección transversal sobre D:

$$Área1 (\% \text{ at.}/\% \text{ at.}) = \int_{x=0}^{x=D} \frac{Al}{M^*}(x),$$

donde:

- $Al(x)$ es el contenido atómico del Al en un punto x de una partícula en sección transversal medido mediante TEM EDS de sección transversal,
- $M^*(x)$ es el contenido atómico de Ni, Mn, Co, Al y S, en un punto x de una partícula en sección transversal medido mediante TEM EDS de sección transversal, y
- x es la distancia expresada en nm medida mediante TEM entre dichas ubicaciones de primer y segundo punto.
- Área2 es la integral del contenido de Al/M^* medido mediante SEM EDS transversal sobre una distancia C:

$$Área2 (\% \text{ at.}/\% \text{ at.}) = \int_{x=0}^{x=C} \frac{Al}{M^*}(x),$$

donde:

- 5 - $Al(x)$ es el contenido atómico del Al en un punto x de una partícula en sección transversal medido mediante TEM EDS de sección transversal,
- $M^*(x)$ es el contenido atómico de Ni, Mn, Co, Al y S, en un punto x de una partícula en sección transversal medido mediante TEM EDS de sección transversal, y
- 10 - x es la distancia expresada en nm y medida por TEM entre dicha ubicación de primer punto (en $x = 0$ nm) y el centro geométrico de dicha partícula (en $x = C$), en donde C varía preferiblemente de 2,5 μm a 7,5 μm .

Todas las **Realizaciones 1 a 11** proporcionadas anteriormente son combinables.

15 La presente invención se refiere al uso del polvo de material activo de electrodo positivo según cualquiera de las anteriores **Realizaciones 1 a 11** en una batería.

La presente invención también incluye un proceso para fabricar el polvo de material activo de electrodo positivo según cualquiera de las anteriores **realizaciones 1 a 11**, que comprende las etapas de:

- 20 - Preparar un primer compuesto de óxido a base de litio y metal de transición sinterizado,
- mezclar dicho primer compuesto de óxido a base de litio y metal de transición sinterizado con una fuente de iones sulfato, preferiblemente con $Al_2(SO_4)_3$ y/o H_2SO_4 , y con agua, obteniendo de este modo una mezcla, y
- 25 - calentar la mezcla en una atmósfera oxidante en un horno a una temperatura entre 350 °C y menos de 500 °C, preferiblemente como máximo 450 °C, durante un tiempo entre 1 hora y 10 horas para obtener el polvo de material activo de electrodo positivo según la presente invención.

30 Breve descripción de las figuras

Figura 1.1. Imagen de SEM de partículas con morfología monolítica

Figura 1.2. Imagen de SEM de partículas con morfología policristalina

35 Figura 2. Imagen esquemática de la sección transversal de la partícula de material activo de electrodo positivo en donde L_{S1} es la ubicación de primer punto en la periferia de la partícula, L_{S2} es la ubicación de segundo punto en la línea imaginaria entre el centro geométrico de dicha partícula y la L_{S1} . D es el espesor de la capa superficial definido como la distancia entre L_{S1} y L_{S2} (véase la Realización 10).

40 Figura 3.1. Deconvolución del pico de Al de XPS del EX1 antes del proceso de ajuste (eje x: energía de enlace, eje y: recuento)

45 Figura 3.2. Deconvolución del pico de Al de XPS del EX1 después del proceso de ajuste (eje x: energía de enlace, eje y: recuento)

Figura 4.1. Espectros de XPS de Al2p y Ni3p del EX1 y el CEX1.1 (eje x: energía de enlace, eje y: recuento)

50 Figura 4.2. Intervalo de energía de enlace para los picos de XPS de Al2p3 para cada una de las fases de LiM''_1 - aAl_aO_2 , $LiAlO_2$ y Al_2O_3 . La línea continua vertical muestra la posición del pico de XPS de Al2p3 para el EX1.

Figura 5.1. Resultado del análisis por TEM-EDS de S/M* del EX1 (eje x: distancia donde 0 es el punto de partida de la capa superficial, eje y: elemento en relación atómica)

55 Figura 5.2. Resultado del análisis por TEM-EDS de Al/M' del EX1 (eje x: distancia donde 0 es el punto de partida de la capa superficial, eje y: elemento en relación atómica)

60 Figura 6. Gráfico que muestra el contenido de Ni/M' (z) del material activo de electrodo positivo en % at. (eje x) frente al contenido de S1 (SO_4^{2-} en la capa superficial en % en peso; eje y). El área con patrón muestra el intervalo de reivindicación en esta invención.

Descripción detallada

65 En los dibujos y la siguiente descripción detallada, las realizaciones preferidas se describen para permitir la práctica de la invención. Aunque la invención se describe con referencia a estas realizaciones preferidas específicas, se entenderá

que la invención no se limita a estas realizaciones preferidas. La invención incluye numerosas alternativas, modificaciones y equivalentes que son evidentes a partir de la consideración de la siguiente descripción detallada y los dibujos adjuntos.

A) Análisis por ICP

Los contenidos de Li, Ni, Mn, Co, Al y S del polvo de material activo de electrodo positivo se miden con el método de plasma acoplado inductivamente (ICP) utilizando un Agilent ICP 720-ES. Se disuelven 2 g de muestra de producto en polvo en 10 ml de ácido clorhídrico de alta pureza en un matraz Erlenmeyer. El matraz se cubre con un vidrio y se calienta en una placa caliente a 380 °C hasta la completa disolución del precursor. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la solución del matraz Erlenmeyer se vierte en un matraz volumétrico de 250 ml. Posteriormente, el matraz volumétrico se llena con agua desionizada hasta la marca de 250 ml, seguido de una homogeneización completa. Se extrae una cantidad adecuada de solución con una pipeta y se transfiere a un matraz volumétrico de 250 ml para la 2ª dilución, donde el matraz volumétrico se llena con un patrón interno y ácido clorhídrico al 10 % hasta la marca de 250 ml y, a continuación, se homogeneiza. Por último, esta solución de 50 ml se utiliza para la medición por PIC. La relación atómica entre el Al y la cantidad total de Ni, Mn, Co, Al y S (Al/(Ni+Mn+Co+Al+S) (% at.)) se denomina A2.

La cantidad de ion sulfato (SO_4^{2-}) en todo el polvo, que se denomina S2, se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Ion sulfato (ppm)} = S (\% \text{ en peso}) \times \frac{MW_{\text{SO}_4}}{MW_{\text{S}}} \times \frac{10000 \text{ ppm}}{1 \% \text{ en peso}}$$

* $MW_{\text{SO}_4}/MW_{\text{S}}$, peso molecular del SO_4 dividido por peso molecular del S elemental, tiene un valor de 2,996.

Para investigar el contenido de S en la superficie de las partículas de óxido a base de litio y metal de transición según la invención, se llevan a cabo procesos de lavado y filtración. Se miden 5 g del polvo de material activo de electrodo positivo y 100 g de agua ultrapura en un vaso de precipitados. El polvo de material activo de electrodo se dispersa en el agua durante 5 minutos a 25 °C usando un agitador magnético. La dispersión se filtra al vacío y la solución filtrada se analiza mediante la medición por ICP anterior para determinar la cantidad de S presente en la capa superficial. La cantidad del S restante en el polvo lavado después de los procesos de lavado y filtración se define como un dopante (ya que corresponde al contenido de S presente en el núcleo) y la cantidad del S eliminado del polvo lavado después de los procesos de lavado y filtración se define como la cantidad de S presente en la capa superficial. La cantidad de ion sulfato (SO_4^{2-}) en la capa superficial de la partícula se obtiene multiplicando la cantidad de S de este análisis por 2,996 y 10000 ppm, lo que se denomina S1. La cobertura superficial de iones sulfato, S1/S2, se calcula dividiendo S1 por S2.

B) Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

En la presente invención, la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se usa para identificar y determinar el contenido (en % at.) de cada uno de los compuestos o fases a base de Al presentes en la capa superficial de las partículas de material catódico según la invención.

Dicha identificación incluye realizar: i) un ajuste de los picos de Al2p identificados mediante XPS (véase la sección B2: tratamiento de picos de XPS) seguido de ii) un análisis de fase cuantitativo calculando el contenido en la capa superficial de cada uno de los compuestos identificados mediante el ajuste de los picos de Al2p (véase la sección B3: contenido de compuestos a base de Al).

Además, el XPS se usa en el marco de la presente invención para medir un valor de cobertura superficial de Al que indica el grado de homogeneidad de dicha distribución de Al en la capa superficial de las partículas según la presente invención.

El procedimiento que se proporciona a continuación es aplicable a cualquier material catódico según la presente invención y a los ejemplos comparativos descritos en el presente documento.

B1) Condiciones de medición por XPS

Para el análisis de la superficie de partículas de óxido a base de litio y metal de transición, la medición por XPS se lleva a cabo con un espectrómetro Thermo K- α + (Thermo Scientific). La radiación monocromática de Al K α ($h\nu=1486,6$ eV) se usa con un tamaño de punto de 400 μm y un ángulo de medición de 45°. El barrido de estudio a escala para identificar los elementos presentes en la superficie se lleva a cabo a una energía de paso de 200 eV. El pico de C1s que tiene una intensidad máxima (o centrada) de 284,8 eV se usa como posición de pico de calibración después de la recopilación de datos. Posteriormente, se realizan barridos estrechos precisos a 50 eV durante al menos 10 barridos para cada elemento identificado para determinar la composición precisa de la superficie.

B2) Tratamiento de picos de XPS

En las mediciones por XPS, la señal se adquiere desde los primeros nanómetros (por ejemplo, de 1 nm a 10 nm) de la capa superficial de la muestra. Por lo tanto, todos los elementos medidos por XPS están contenidos en la capa superficial. Por lo tanto, se supone que la capa superficial tiene una distribución homogénea de las fases identificadas.

El análisis cuantitativo de fase de los datos brutos de XPS se basa en el tratamiento de las señales de XPS, que conduce a una deconvolución de los picos de XPS y a la determinación de las contribuciones de los compuestos a base de Al existentes a los picos deconvolucionados.

La deconvolución del pico de XPS se lleva a cabo para obtener las diferentes contribuciones de los compuestos atómicos a base de Al, incluidos $\text{LiM}^{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$, LiAlO_2 y Al_2O_3 , en la capa superficial de las partículas de material activo de electrodo positivo investigadas. El compuesto de Al_2O_3 resulta del calentamiento de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ que no ha reaccionado con el litio del primer compuesto de óxido a base de litio y metal de transición sinterizado.

Los picos de XPS medidos para el polvo de material activo de electrodo positivo según la invención son esencialmente una combinación de múltiples subpicos ubicados dentro de un intervalo estrecho de energías de enlace. Un pico de $\text{Al}2p$ que tiene una intensidad máxima que aparece (o se centra) en un intervalo de energías de enlace que va de 70 eV a 79 eV consiste en contribuciones de diferentes subpicos de diferentes compuestos que contienen Al. La ubicación (posición de la intensidad máxima) de cada subpico es diferente entre sí.

El tratamiento de la señal de XPS, incluido el proceso de deconvolución de picos de XPS en esta invención, sigue las etapas que se proporcionan a continuación:

Etapas 1) eliminación del fondo mediante una función lineal,

Etapas 2) decidir una ecuación de un modelo de ajuste,

Etapas 3) decidir las restricciones de las variables en la ecuación de un modelo de ajuste,

Etapas 4) decidir los valores iniciales de las variables antes de un cálculo,

Etapas 5) ejecutar el cálculo

Etapas 1) eliminación del fondo mediante una función lineal

En esta invención, el tratamiento de la señal de XPS se realiza utilizando un espectro de un barrido estrecho de $\text{Al}2p$ en el intervalo de $65 \pm 0,5$ eV a $85 \pm 0,5$ eV, en donde el espectro comprende un pico de $\text{Al}2p$ que tiene una intensidad máxima (o que está centrado) en un intervalo de 70 eV a 85 eV y se superpone con picos de $\text{Ni}3p$, teniendo cada uno de estos picos una intensidad máxima (o estando centrado) en un intervalo de 65 eV a 71 eV. El fondo del punto de datos medido se basa linealmente en el intervalo de $65,0 \pm 0,5$ eV a $81,5 \pm 0,5$ eV.

Etapas 2) decidir una ecuación de un modelo de ajuste

Hay cuatro subpicos de un pico de $\text{Ni}3p$ y tres subpicos de un pico de $\text{Al}2p$ que tienen una intensidad máxima en el intervalo de $65,0 \pm 0,5$ eV a $81,5 \pm 0,5$ eV. Los picos están etiquetados como $\text{Ni}3p1$, satélite de $\text{Ni}3p1$, $\text{Ni}3p2$, satélite de $\text{Ni}3p2$, pico1 de Al, pico2 de Al y pico3 de Al. El pico satélite es un pico adicional menor que aparece con una energía de enlace unos pocos eV más alta que su pico primario. Está asociado con la fuente de rayos X sin filtrar del material anódico del instrumento de XPS. Los picos 1 a 3 corresponden a los compuestos presentes en la capa superficial de la partícula, cada uno está relacionado con las fases: i) $\text{LiM}^{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$, ii) LiAlO_2 y iii) Al_2O_3 , respectivamente.

La tabla 1.1 muestra la referencia del intervalo de posición de intensidad de pico máxima para las fases de $\text{LiM}^{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$, LiAlO_2 y Al_2O_3 . El intervalo de energía de enlace del pico1 de Al varía con la cantidad de Al dopado en la estructura.

Tabla 1.1. Referencia de pico de XPS

Pico	Intervalo de energía de enlace (eV)	Compuesto atribuido	Referencia bibliográfica
pico1 de Al	72,6-73,1	$\text{LiM}^{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$	Chem. Mater. Vol. 19, N.º 23, 5748-5757, 2007; J. Electrochem. Soc., 154 (12) A1088-1099, 2007; y Chem. Mater. Vol. 21, N.º 23, 5607-5616, 2009.
pico2 de Al	73,5-73,9	LiAlO_2	
pico3 de Al	73,9-74,3	Al_2O_3	Moulder, J. F., Handbook of XPS, Perkin-Elmer, 1992

ES 3 009 908 T3

La ecuación de un modelo de ajuste es según la ecuación de Pseudo-Voigt, que es una combinación de funciones gaussianas y lorentzianas que se usan comúnmente para el ajuste de picos de XPS. La ecuación es:

$$y = y_0 + A' \left[m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi} w} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2} (x - x_c)^2} \right]$$

con y_0 = un desfase, x_c = una posición central del subpico, A' = un área del subpico, w = una anchura de los subpicos (anchura total a la mitad del máximo o FWHM) y m_u = un factor de forma del perfil.

10

Etapa 3) decidir las restricciones de las variables en la ecuación de un modelo de ajuste

Las restricciones de cinco variables (y_0 , x_c , A' , w , m_u) se describen a continuación:

15

- y_0 (desfase): y_0 de los 7 subpicos son 0.

- x_c (posición central del subpico):

20

$$X_c \text{ de Ni3p1} \geq 66,0 \text{ eV};$$

$$X_c \text{ de Ni3p1} \leq X_c \text{ de satélite de Ni3p1} - 0,7 \text{ eV};$$

$$X_c \text{ de satélite de Ni3p1} \leq X_c \text{ de Ni3p2} - 0,7 \text{ eV};$$

25

$$X_c \text{ de Ni3p2} \leq 72 \text{ eV}$$

$$X_c \text{ de Ni3p2} \leq X_c \text{ de satélite de Ni3p2} - 0,7 \text{ eV};$$

30

$$72,3 \text{ eV} \leq X_c \text{ de pico1 de Al} \leq 73,3 \text{ eV};$$

$$73,5 \text{ eV} \leq X_c \text{ de pico2 de Al} \leq 73,9 \text{ eV};$$

y

35

$$73,9 \text{ eV} \leq X_c \text{ de pico3 de Al} \leq 74,3 \text{ eV}.$$

Los intervalos de X_c para los picos 1 a 3 de Al se determinan a partir de Chem. Mater. Vol. 19, N.º 23, 5748-5757, 2007; J. Electrochem. Soc., 154 (12) A1088-1099, 2007; y Chem. Mater. Vol. 21, N.º 23, 5607-5616, 2009.

40

- A' (área de subpicos):

$$A' \text{ de Ni3p1} * 0,1 \leq A' \text{ de satélite de Ni3p1} * 1,2 \leq A' \text{ de Ni3p1};$$

$$A' \text{ de satélite de Ni3p2} * 0,1 \leq A' \text{ de satélite de Ni3p2};$$

45

y

A' de los 7 subpicos son superiores a 1,0.

50

- w (anchura de subpicos):

$$1,2 \leq w \leq 1,8$$

- M , (factor de forma del perfil):

55

$$0,1 \leq m_u \leq 0,9$$

Etapa 4) decidir los valores iniciales de las variables antes de un cálculo

60

Un cálculo para ajustar los subpicos es reproducible cuando los valores iniciales de las variables se obtienen mediante el siguiente procedimiento:

1) Los valores iniciales de y_0 , w , m_u se establecen respectivamente en 0,0, 1,5 y 0,7.

65

2) Los valores iniciales de x_c de los subpicos Ni3p1, satélite de Ni3p1, Ni3p2, satélite de Ni3p2, pico1 de Al, pico2 de Al y pico3 de Al son 67,0 eV, 68,0 eV, 69,0 eV, 70,0 eV, 73,0 eV, 73,7 eV y 74,3 eV, respectivamente.

3) Los valores iniciales de A' de los subpicos Ni3p1, satélite de Ni3p1, Ni3p2 y satélite de Ni3p2 se obtienen mediante el siguiente procedimiento adicional:

5 3.a) La A' del subpico de Ni3p1 es la intensidad máxima de un pico de Ni3p multiplicada por un factor de 1,5, en donde la forma del pico se estima como un triángulo que tiene una base de 3 eV.

3.b) La A' del subpico de Ni3p2 es el 60 % de la de Ni3p1.

10 3.c) La A' del subpico de satélite de Ni3p1 es el 80 % de la de Ni3p1.

3.d) La A' del subpico de satélite de Ni3p2 es el 80 % de la de Ni3p2.

15 4) Los valores iniciales de A' de los subpicos pico1 de Al, pico2 de Al y pico3 de Al se obtienen mediante el siguiente procedimiento:

4.a) Los valores de A' de los tres subpicos de Al2p se calculan según la siguiente ecuación:

$$A' = \text{Factor de fracción (FF)} \times \text{Área estimada} \times \text{Factor de normalización (NF)}$$

20 Un factor de fracción (FF) es una función de x_c de tres subpicos de Al2p en el intervalo de x_o a x_n , donde $x_o=72,8$ eV y $x_n=74,6$ eV. La intensidad de pico1 de Al disminuye linealmente de x_n a x_o . 4.b) La intensidad de pico3 de Al disminuye linealmente de x_n a x_o . La intensidad de pico2 de Al, que se encuentra entre pico1 de Al y pico3 de Al, tiene, por lo tanto, la intensidad más alta en su centro: 73,7 eV. El factor de fracción (FF) para cada subpico se calcula según las siguientes ecuaciones:

$$FF \text{ del pico1 de Al} = \frac{x_n - x_c}{x_n - x_o};$$

$$30 \quad FF \text{ del pico 2 de Al} = -4 \times \left(\frac{x_n - x_c}{x_n - x_o} - 0,5 \right)^2;$$

y

$$35 \quad FF \text{ del pico 3 de Al} = x_n - \left(\frac{x_n - x_c}{x_n - x_o} \right).$$

El área estimada es la intensidad máxima de un pico de Al2p * 2.5, en donde la forma del pico se estima como un triángulo que tiene una base de 5 eV.

40 4.c) Se añade un factor de normalización (NF) para restar el área superpuesta del pico total calculado cuando se suman los subpicos. Es importante porque los dos primeros componentes en la ecuación del área del pico (A') (factor de fracción y área estimada) incluyen algunas regiones superpuestas que hacen que la intensidad calculada sea excesivamente alta. En el método de cálculo, los subpicos se simplifican para considerarlos como una forma triangular con una altura t y una base b.

Las ubicaciones de una intensidad máxima son x_c para pico1 de Al, pico2 de Al y pico3 de Al, que son 73,0 V, 73,7 eV y 74,3 eV, respectivamente. Se supone que todos los subpicos tienen el mismo tamaño y forma, con la base que se establece en 3 eV. El factor de normalización para cada subpico se calcula de la siguiente manera:

$$50 \quad NF \text{ del pico1 de Al} = \frac{\text{pico1 de Al}}{\text{pico1 de Al superpuesto}} = \frac{\left(\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot t\right)}{\left(\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot t\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 2,3 \cdot \frac{23}{30} t\right)} = 0,57;$$

$$55 \quad NF \text{ del pico2 de Al} = \frac{\text{pico2 de Al}}{\text{pico2 de Al superpuesto}} = \frac{\left(\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot t\right)}{\left(\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot t\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 2,3 \cdot \frac{23}{30} t\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 2,4 \cdot \frac{24}{30} t\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 1,7 \cdot \frac{17}{30} t\right)} = 0,39;$$

y

$$60 \quad NF \text{ del pico3 de Al} = \frac{\text{pico3 de Al}}{\text{pico3 de Al superpuesto}} = \frac{\left(\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot t\right)}{\left(\frac{1}{2} \cdot 3 \cdot t\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 2,4 \cdot \frac{24}{30} t\right) + \left(\frac{1}{2} \cdot 1,7 \cdot \frac{17}{30} t\right)} = 0,51.$$

La tabla 1.2 muestra el ejemplo de los valores iniciales de las variables para EX1.

Tabla 1.2. Ejemplo de valores iniciales de las variables para EX1

Parámetros	Ni3p1	satélite de Ni3p1	Ni3p2	satélite de Ni3p2	pico1 de Al	pico2 de Al	pico3 de Al
y_0	0	0	0	0	0	0	0
x_c	67,0	68,0	69,0	70,0	73,0	73,7	74,3
A'	5966,6	4773,3	3579,9	2864,0	5721,7	11443,4	8582,6
w	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
m_u	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7

Etapa 5) ejecutar el cálculo

El proceso de deconvolución de picos es asistido por una herramienta Solver, integrada en la versión 1808 del software Microsoft Excel. El valor mínimo de una celda objetivo se establece como objetivo del cálculo de Solver. La celda objetivo devuelve la suma de los cuadrados de las diferencias entre una curva medida y una curva calculada. El cálculo finaliza cuando el coeficiente de correlación entre una curva medida y una curva calculada alcanza el 99,5 % o más. Cuando el número se acerca más al 100 %, muestra que la forma de una curva calculada coincide estrechamente con la forma de una curva medida. De lo contrario, las iteraciones seguirán alcanzando el valor mínimo del objetivo.

Un pico de Al2p de EX1 antes y después del proceso de ajuste se muestra en la figura 3.1 (eje x: energía de enlace, eje y: recuento) y la figura 3.2 (eje x: energía de enlace, eje y: recuento), respectivamente. El resultado de variables calculadas se muestra en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Parámetro calculado después del ajuste para EX1

Parámetro	Ni3p1	satélite de Ni3p1	Ni3p2	satélite de Ni3p2	pico1 de Al	pico2 de Al	pico3 de Al
y_0	0	0	0	0	0	0	0
x_c	67,1	68,4	69,9	70,6	73,2	73,8	74,3
A'	6863,7	5414,2	2545,1	2202,9	4248,1	7240,5	6401,8
w	1,8	1,7	1,8	1,8	1,8	1,4	1,4
m_u	0,6	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8	0,7

B3) Contenido de compuestos a base de Al vinculado a los subpicos 1 a 3 de Al identificados

La relación de A' (área) de cada subpico de Al se convierte directamente en la relación atómica relativa entre los compuestos de Al correspondientes en una capa superficial dividiendo el área de cada subpico de Al por la suma de las áreas de los tres subpicos de Al. La cantidad de $\text{LiM}^{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$, LiAlO_2 y Al_2O_3 se proporciona entonces con respecto al contenido atómico total de M' en el polvo de material activo de electrodo positivo.

Por ejemplo, la relación atómica relativa de pico1 de Al ($\text{LiM}^{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$): pico2 de Al (LiAlO_2): El pico3 de Al (Al_2O_3) es 23,7 % at.:40,5 % at.:35,8 % at. en la capa superficial de EX1 basándose en la tabla 1.2. Dado que el contenido total de aluminio está contenido en la capa superficial de EX1 y se obtiene mediante análisis por ICP, la cantidad de $\text{LiM}^{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2$, LiAlO_2 y Al_2O_3 con respecto al contenido atómico total de M' del polvo de material activo de electrodo positivo se obtiene multiplicando el porcentaje atómico de Al/M' en el polvo de material activo de electrodo positivo (medido mediante ICP) y la relación atómica relativa de cada subpico de Al (medida por XPS). Por ejemplo, la cantidad de LiAlO_2 en EX1 es 0,377 (% at.) $(\text{Al}/\text{M}') * 40,5 \%$ ($\text{LiAlO}_2 / (\text{LiM}^{1-a}\text{Al}_a\text{O}_2 + \text{LiAlO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) = 0,15 \%$ at.

B4) Integración de picos de XPS y cobertura

Todos los picos primarios para otros elementos, excepto Al2p, se ajustan mediante el software Thermo Scientific Advantage con una función de fondo Smart. El fondo Smart es un valor de referencia de tipo Shirley con la restricción de que la intensidad del fondo debe ser inferior a la intensidad del punto de datos. El área integrada de un pico de Al2p se calcula como la suma de las áreas de pico1 de Al, pico2 de Al y pico3 de Al en el proceso de deconvolución de XPS (B2). La biblioteca de sensibilidad relativa de Scofield se utiliza para el cálculo de fracciones atómicas a partir del área de pico integrada. La relación atómica entre el Al y la cantidad total de Ni, Mn, Co, Al y S ($\text{Al}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}+\text{Al}+\text{S})$ (% at./% at.) se denomina A1.

El valor de cobertura superficial de Al se calcula como la fracción de Al en la superficie de la partícula (A1), medida mediante XPS, dividida por la fracción de Al en la partícula (A2), medida mediante ICP. La cobertura superficial del material activo de electrodo positivo por Al se calcula de la siguiente manera:

$$\text{Cobertura superficial de Al} = \frac{\text{Al}/M^*(\text{XPS})}{\text{Al}/M^*(\text{ICP})} = \frac{A1}{A2}$$

5 Donde M* es la fracción atómica total de Ni, Mn, Co, Al y S de las partículas de material activo de electrodo positivo.

La cobertura superficial por Al indica el grado de cobertura de las partículas de material activo de electrodo activo positivo por aluminio. Si el valor de cobertura superficial de Al es alto, el compuesto de Al cubre la superficie con una distribución homogénea.

10 C) Medición de carbono

15 El contenido de carbono del polvo de material activo de electrodo positivo se mide con el analizador de carbono/azufre Horiba EMI-320V. Se coloca 1 g de polvo de hNMC en un crisol cerámico en un horno de inducción de alta frecuencia. Se añaden 1,5 g de tungsteno y 0,3 g de estaño como aceleradores al crisol. El polvo se calienta a una temperatura programable. Los gases producidos durante la combustión son analizados, a continuación, por cuatro detectores de infrarrojos. El análisis de niveles bajos y altos de CO₂ y CO determina la concentración de carbono.

20 D) Medición de PSD

20 La distribución del tamaño de partícula (PSD) se mide usando un accesorio de dispersión húmeda Malvern Mastersizer 3000 con Hydro MV después de dispersar el polvo en un medio acuoso. Para mejorar la dispersión del polvo, se aplica suficiente irradiación ultrasónica y agitación, y se introduce un surfactante apropiado. D10, D50 y D90 se definen como el tamaño de partícula secundaria al 10 %, 50 % y 90 % de la distribución de % en volumen acumulada. Una amplitud se define como: amplitud = (D90-D10)/D50.

25 E) Medición por TEM-EDS

30 Para examinar las distribuciones de Al y S dentro de una partícula de óxido a base de litio y metal de transición, se preparan láminas de TEM de partículas de sección transversal mediante un haz de iones centrado en el microscopio electrónico de barrido de doble haz (SEM-FIB) Helios Nanolab de 450 hp (FEI, EE. UU., <https://www.nanolabtechnologies.com/helios-nanolab-450-fei/>). Se utiliza un haz de iones de gas con un voltaje de 30 kV y una corriente de 30 pA-7 nA. La muestra grabada obtenida tiene una dimensión de 5x8 µm con un espesor de capa superficial de 100 nm. Usando la muestra preparada (grabada), se analiza la propiedad de la superficie desde la parte superior hasta el centro de la partícula de óxido a base de litio y metal de transición mediante TEM y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS). El barrido lineal TEM-EDS se realiza en un JEM-2100F (JEOL, <https://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-2100F.html>) con X-Max^N 80T (Oxford instruments, <https://nano.oxinst.com/products/x-max/x-max>). Un análisis por EDS de la partícula de óxido a base de litio y metal de transición proporciona el análisis cuantitativo de elementos de la sección transversal. El Al y el S están normalizados por M*, donde M* es la fracción atómica total de Ni, Mn, Co, Al y S.

40 El barrido lineal medido de Al/M* y S/M* en función de una distancia lineal en una sección transversal de la partícula se suaviza mediante el método de Savitzky-Golay con puntos de 20 usando el software Origin 9.1 para mitigar el error analítico intrínseco de EDS.

45 F) Pruebas con celdas tipo moneda

F1) Preparación de celdas tipo moneda

50 Para la preparación de un electrodo positivo, se prepara una suspensión que contiene un polvo de material activo de electrodo positivo, un conductor (Super P, Timcal) y un aglutinante (KF#9305, Kureha), con una formulación de 90:5:5 en peso, en un disolvente (NMP, Mitsubishi) mediante un homogeneizador de alta velocidad. La suspensión homogeneizada se extiende sobre un lado de una lámina de metal de aluminio usando una máquina de recubrimiento con cuchilla raspadora con una brecha de 230 µm. La lámina de metal recubierta con suspensión se seca en un horno a 120 °C y a continuación se prensa usando una herramienta de calandrado. A continuación se seca nuevamente en un horno de vacío para eliminar completamente el disolvente restante en la película de electrodo. Una celda tipo moneda se ensambla en una cámara de guantes llena de argón. Un separador (Celgard 2320) está ubicado entre un electrodo positivo y un trozo de lámina de metal de litio usado como electrodo negativo. Se utiliza LiPF₆ 1 M en EC/DMC (1:2) como electrolito y se deja caer entre el separador y los electrodos. A continuación, la celda tipo moneda se sella completamente para evitar fugas del electrolito.

60 F2) Método de prueba

65 El método de prueba es una prueba convencional “de voltaje de corte constante”. La prueba convencional de celdas tipo moneda en la presente invención sigue el programa que se muestra en la tabla 2. Cada celda se cicla a 25 °C usando una estación cicladora galvanostática Toscat-3100 controlada por ordenador (de Toyo). El programa usa una definición de corriente de 1 C de 220 mA/g. La capacidad de carga (CQ1) y la capacidad de descarga (DQ1) iniciales se miden en modo de corriente constante (CC) a una velocidad de 0,1 C en el intervalo de ventana de 4,3 V a 3,0 V/Li y metal.

La capacidad irreversible IRRQ se expresa en % de la siguiente manera:

$$IRRQ (\%) = \frac{(CQ1 - DQ1)}{CQ1} \times 100$$

Tabla 2. Programa de ciclos para el método de prueba de celdas tipo moneda

Carga				Descarga 20			
Velocidad C	Corriente de extremo	Reposo (min)	V/Li y metal (V)	Velocidad C	Corriente de extremo	Reposo (min)	V/Li y metal (V)
0,1	-	30	4,3	0,1	-	30	3,0

G) Resultados

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos (no limitativos):

Ejemplos

Ejemplo comparativo: sin tratamiento superficial

Los polvos policristalinos de hNMC (CEX1.1), que tienen la fórmula $Li_{1+a}(Ni_{0,80}Mn_{0,10}Co_{0,10})_{1-a}O_2$, se obtienen mediante un proceso de doble sinterización que es una reacción en estado sólido entre una fuente de litio y una fuente basada en un metal de transición que funciona de la siguiente manera:

1) Coprecipitación: se prepara un precursor de hidróxido a base de metal de transición $M'O_{0,24}(OH)_{1,76}$ con una composición metálica $M'=Ni_{0,80}Mn_{0,10}Co_{0,10}$ mediante un proceso de coprecipitación en un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) a gran escala con sulfatos mixtos de níquel-manganeso-cobalto, hidróxido de sodio y amoníaco.

2) Mezcla: el hidróxido a base de metal de transición y el LiOH como fuente de litio se mezclan homogéneamente en una relación M' (Li/M') de litio a metal de 1,01 en un equipo de mezcla industrial.

3) 1ª sinterización: la mezcla se sinteriza a 730 °C durante 12 horas en una atmósfera de oxígeno. El polvo sinterizado se tritura, se clasifica y se tamiza para obtener un producto intermedio sinterizado.

4) 2ª sinterización: el producto intermedio se sinteriza a 830 °C durante 12 horas en una atmósfera de oxígeno para obtener un polvo sinterizado de partículas primarias aglomeradas. El polvo sinterizado se tritura, se clasifica y se tamiza para obtener un CEX1.1 que tiene una fórmula $Li_{1,005}M'_{0,995}O_2$ ($a=0,005$) con $M'=Ni_{0,80}Mn_{0,10}Co_{0,10}$. El CEX1.1 tiene un D50 de 12,0 µm y una amplitud de 1,24. El CEX1.1 comprende una traza de azufre obtenida de las fuentes de sulfato metálico en el proceso de coprecipitación en la etapa 1).

Opcionalmente, se puede añadir una fuente de dopante en el proceso de coprecipitación en la etapa 1) o en la etapa de mezcla en la etapa 2) junto con la fuente de litio. Se puede añadir un dopante, por ejemplo, para mejorar las propiedades electroquímicas del producto en polvo de material activo de electrodo positivo.

El CEX1.1 no contiene un tratamiento superficial y, por lo tanto, no es según la presente invención.

Ejemplo 1: tratamiento superficial - EX1

El EX1, que es según la presente invención, se prepara mediante el siguiente procedimiento. Se mezcla 1 kg de CEX1.1 con una solución de iones de aluminio y sulfato, que se prepara disolviendo 11,68 g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$ en 29,66 ml de agua desionizada. La mezcla preparada se calienta a 375 °C durante 8 horas en una atmósfera de oxígeno. Después del calentamiento, el polvo se tritura, se clasifica y se tamiza para obtener EX1. En consecuencia, el compuesto de hNMC, EX1, contiene aproximadamente 1000 ppm de Al con respecto al peso total de EX1. La preparación de EX1 a partir de CEX1.1 también se denomina, en el marco de la presente invención, *tratamiento superficial*.

Ejemplo comparativo CEX 1.2

El CEX1.2 se prepara según el mismo método que el EX1, excepto que se añaden 23 g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$. El CEX1.2 contiene aproximadamente 2000 ppm de Al con respecto al peso total de CEX1.2.

El CEX1.2 no es según la presente invención.

Realización policristalina y monolítica del ejemplo EX1

El EX1 tiene una morfología policristalina. Esta morfología puede modificarse a una morfología monolítica aplicando las siguientes etapas 4a y 4b después de la 2ª sinterización [es decir, la etapa 4 del proceso de fabricación de CEX1.1 según el ejemplo 1] y antes de las posteriores etapas de trituración, clasificación y tamizado:

4a) someter el producto intermedio sinterizado a una etapa de molienda por bolas en húmedo mediante la cual las partículas primarias aglomeradas se desaglomeran y se obtiene una suspensión que comprende partículas primarias desaglomeradas, y

4b) separar las partículas primarias desaglomeradas de la suspensión y tratar térmicamente las partículas primarias desaglomeradas a una temperatura entre 300 °C y al menos 200 °C por debajo de la temperatura en la 2ª etapa de sinterización (4) [es decir, de como máximo 630 °C], mediante lo cual se obtienen partículas monolíticas monocristalinas.

Dicho tratamiento para convertir partículas policristalinas en partículas monolíticas se conoce a partir del EX1 del documento WO2019/185349, en de la página 20, línea 11, hasta la página 20, línea 33.

Ejemplo comparativo CEX2

Se prepara un polvo de hNMC policristalino que tiene una relación atómica de Ni respecto a M' del 86 % at. con una fórmula $Li_{1+a}(Ni_{0,86}Mn_{0,04}Co_{0,10})_{1-a}O_2$ para identificar el efecto del tratamiento superficial de la siguiente manera:

1) Coprecipitación: se prepara un precursor de hidróxido a base de metal de transición $M'O_{0,16}(OH)_{1,84}$ con una composición metálica $M'=Ni_{0,86}Mn_{0,04}Co_{0,10}$ mediante un proceso de coprecipitación en un CSTR a gran escala con sulfatos mixtos de níquel-manganeso-cobalto, hidróxido de sodio y amoníaco.

2) Mezcla: para obtener un producto intermedio, el precursor mixto a base de metal de transición preparado en la etapa 1) y el $LiOH \cdot H_2O$ como fuente de litio se mezclan homogéneamente a una relación Li/M' de 1,02 en un equipo de mezcla industrial.

3) Sinterización: la mezcla se sinteriza a 765 °C durante 12 horas en una atmósfera de oxígeno. Tras la sinterización, el polvo sinterizado se clasifica y se tamiza para obtener un polvo de hNMC no aglomerado.

El polvo de hNMC final, denominado CEX2, tiene la fórmula $Li_{1,002}M'_{0,998}O_2$ y su D50 y su amplitud son 11,2 µm y 0,53, respectivamente.

El CEX2 no es según la presente invención.

Ejemplo EX2.1, EX2.2, EX2.3

El EX2.1 se prepara según el mismo método que el EX1, excepto que se usa CEX2 en lugar de CEX1.1.

El EX2.1 es según la presente invención.

El EX2.2 se prepara según el mismo método que el EX1 excepto que se usa CEX2 en lugar de CEX1.1 y se añaden 17 g de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16H_2O$. El EX2.2 contiene aproximadamente 1500 ppm de Al con respecto al peso total de EX2.2.

El EX2.2 es según la presente invención.

El EX2.3 se prepara según el mismo método que el EX1, excepto que se añaden adicionalmente 717 ppm de S durante la mezcla usando el 98 % en peso de H_2SO_4 junto con $Al_2(SO_4)_3$.

El EX2.3 es según la presente invención.

Tabla 3. Resumen de la composición y las propiedades electroquímicas de los ejemplos y los ejemplos comparativos

ID de muestra	Según la invención	ICP						Cobertura superficial de iones sulfato S1/S2	Carbono (ppm)	Celda tipo moneda		Enlace a las características de reivindicación
		Polvo de hNMC entero				Capa superficial				DQ1 (mAh/g)	IRRQ (%)	
		Ni/M' (% at.)	Al (% en peso)	S (% en peso)	S2 (% en peso)	S* (% en peso)	S1 (% en peso)					
CEX1.1	No	0,80	0,0015	0,167	0,500	0,124	0,371	0,74	270	195,3	13,9	S bajo
CEX1.2	No	0,80	0,1854	0,473	1,418	0,384	1,140	0,80	58	192,6	14,9	S alto

ID de muestra	Según la invención	ICP						Cobertura superficial de iones sulfato S1/S2	Carbono (ppm)	Celda tipo moneda		Enlace a las características de reivindicación
		Polvo de hNMC entero				Capa superficial				DQ1 (mAh/g)	IRRQ (%)	
		Ni/M' (% at.)	Al (% en peso)	S (% en peso)	S2 (% en peso)	S* (% en peso)	S1 (% en peso)					
EX1	Sí	0,80	0,1058	0,324	0,969	0,281	0,841	0,87	108	205,0	9,7	En esta invención
CEX2	No	0,86	0,0025	0,248	0,744	0,181	0,543	0,73	745	207,6	11,2	S bajo
EX2.1	Sí	0,86	0,1086	0,410	1,228	0,370	1,109	0,90	499	212,3	8,1	En esta invención
EX2.2	Sí	0,86	0,1710	0,537	1,610	0,497	1,490	0,93	475	213,3	8,1	En esta invención
EX2.3	Sí	0,86	0,0930	0,456	1,367	0,416	1,248	1,71	512	217,4	7,4	En esta invención

Ni/M': Contenido de Ni en las partículas de material activo de electrodo positivo
 S*: cantidad de S en la capa superficial
 S1 y S2: cantidad de ion sulfato obtenida según las siguientes ecuaciones:
 $S_1 = S^*(\% \text{ en peso}) \times 2,996 \times 10000 \text{ ppm}$, $S_2 = S(\% \text{ en peso}) \times 2,996 \times 10000 \text{ ppm}$

La tabla 3 resume la composición y las propiedades electroquímicas de los ejemplos y los ejemplos comparativos. Además, la relación entre el contenido de Ni y el SO_4^{2-} en la capa superficial (S1) se representa en la figura 6. La tabla 3 y la figura 6 muestran que se requiere una cierta cantidad de S1 para mejorar las propiedades electroquímicas del material activo de electrodo positivo, en donde la mejora es una función del contenido de Ni en el material activo de electrodo positivo. Un material activo de electrodo positivo con un contenido de Ni más alto requiere más SO_4^{2-} .

El análisis por XPS se lleva a cabo para investigar los compuestos de Al y su distribución en la capa superficial. EX1 y CEX1.1 se analizan según el procedimiento descrito en la sección B) Medición por XPS.

Como se muestra en la figura 4.1 (eje x: energía de enlace, eje y: recuento), los espectros de XPS muestran los picos de Al2p y Ni3p que tienen una intensidad máxima en el intervalo entre 80 eV y 65 eV. La intensidad de pico máxima de Al2p de EX1 está a la energía de enlace de 73,78 eV. La posición del pico de Al2p de EX1 que tiene una intensidad máxima se indica en la tabla 5. Como se describe en Chem. Mater., 2017, 19, 5748-5757, si la posición de pico de Al2p se desplaza hacia la energía de enlace más baja mientras que la posición del pico de Ni3p no cambia, esto indica la presencia del compuesto de LiAlO₂. Un mejor rendimiento de la batería, como se muestra en la tabla 3, se atribuye a la aparición de un pico de Al2p en el intervalo de 73,6 eV a 74,1 eV, que corresponde a la presencia de compuestos de LiAlO₂, tal como en EX1. La figura 4.2 representa el intervalo de energía de enlace para los picos de XPS de Al2p3 para cada una de las fases de LiM^{n-1-a}Al_aO₂, LiAlO₂ y Al₂O₃. La línea continua vertical muestra la posición del pico de XPS de Al2p3 para el EX1.

El pico de Al2p contiene compuestos tales como LiM^{n-1-a}Al_aO₂, LiAlO₂ y Al₂O₃, y las cantidades respectivas de estos compuestos se cuantifican mediante el procedimiento descrito en la sección B2) deconvolución de picos de XPS. La tabla 4 muestra la cuantificación de los compuestos de Al. En el caso del EX1, que tiene excelentes rendimientos electroquímicos, se confirma que el contenido de pico2 de Al, que indica la presencia de una fase de LiAlO₂, es superior o igual al 0,10 % at. e inferior o igual al 0,30 % at. con respecto al contenido atómico total de M' del polvo de material activo de electrodo positivo. Además, el contenido de LiM^{n-1-a}Al_aO₂ es inferior al 0,14 % at. con respecto al contenido atómico total de M' del polvo de material activo de electrodo positivo.

Para investigar la cobertura superficial por Al en el polvo de material activo de electrodo positivo, la relación atómica de Al/M' del análisis por XPS (A1) se divide por la relación atómica de Al/M' del análisis por ICP (A2), como lo indica B4) integración de picos de XPS y cobertura. Cuando el valor de A1/A2 es superior o igual que 100, significa que los compuestos de material activo de electrodo positivo tienen Al distribuido uniformemente en la capa superficial. Como se muestra en la tabla 5, los EX1 tienen una distribución homogénea de Al en la capa superficial.

Tabla 4. Deconvolución de picos de XPS de EX1

ID de muestra	Según la invención	Relación atómica/M' (% at.)		
		pico1 de Al (LiM ^{n-1-a} Al _a O ₂)	pico2 de Al (LiAlO ₂)	pico3 de Al (Al ₂ O ₃)
EX1	No	0,09	0,15	0,13

Tabla 5. Cobertura superficial de Al de EX1

ID de muestra	Según la invención	ICP		XPS		Cobertura superficial de Al A1/A2
		A2	Posición de pico de Al2p (eV)	A1		
		Al/M* (at/at)		Al/M* (at/at)		
EX1	No	0,0038	73,78	0,528	139	

M*= Ni+Mn+CO+Al+S

La capa superficial de EX1 se confirma como se describe en la sección E) Medición por TEM-EDS, y los resultados se muestran en la figura 5.1 y la figura 5.2 (eje x: distancia donde 0 es el punto de partida de la capa superficial, eje y: elemento en relación atómica). Una muestra de sección transversal preparada por SEM-FIB se investiga en un equipo de TEM/EDS, y el contenido de Al y S de la muestra en una relación atómica se obtiene dividiendo por la cantidad total de metales de transición, Al y S.

En la figura 5.1 se muestra que la relación S/M* alcanza el 0 % at. a una distancia lineal (o distancia) de 100 nm desde el borde externo de la capa superficial de las partículas. El espesor de la capa superficial de las partículas EX1 es, por lo tanto, de 100 nm.

La figura 5.2 muestra que el contenido total de aluminio está contenido en la capa superficial de 100 nm de espesor de partículas de EX1.

De hecho, esto es de esperar, ya que las partículas de CEX1.1 (antes del tratamiento superficial) no contienen aluminio.

En el caso de un hNMC que contenga aluminio como dopante presente en su núcleo, es decir, antes de aplicar el tratamiento superficial, la cantidad de aluminio en una capa superficial ($Al_{superficie}$) con respecto a la cantidad total de aluminio en el polvo de material activo de electrodo positivo después de aplicar el tratamiento superficial (Al_{total}) del hNMC según la invención se obtiene mediante el siguiente procedimiento:

1) En primer lugar, la cantidad total de aluminio en el polvo de material activo de electrodo positivo (Al/M^*_{ICP}) se obtiene mediante análisis por ICP.

2) En segundo lugar, el perfil lineal elemental de una sección transversal de una partícula se mide mediante técnicas tales como EDS y/o EELS (espectroscopía de pérdida de energía de electrones).

3) En tercer lugar, el espesor de la capa superficial se determina basándose en la evolución del contenido de azufre con respecto a la distancia desde el borde externo de las partículas (una distancia desde el borde externo de la capa superficial hasta un punto de la partícula cuando $S/M^*=0$ o S/M^* es constante).

4) En cuarto lugar, se obtiene un parámetro de Área1 integrando Al/M^* a una distancia en la capa superficial en el perfil unidimensional de línea suavizada elemental basado en EDS y/o EELS (véase la figura 5.2) y se obtiene un parámetro de Área2 integrando Al/M^* en una distancia desde el borde externo de la capa superficial hasta el centro de una partícula en el perfil unidimensional de línea elemental basado en EDS y/o EELS. Suponiendo que una partícula es esférica y la capa superficial es uniforme, el Área1 y el Área2 se usan para calcular la relación atómica de $Al_{superficie}$ respecto a Al_{total} mediante la siguiente ecuación.

$$Al_{superficie}/Al_{total} = \frac{\frac{4}{3}\pi (Área2)^3 - \frac{4}{3}\pi (Área2 - Área1)^3}{\frac{4}{3}\pi (Área2)^3} \times 100 (\% at.)$$

La cantidad de aluminio en una capa superficial con respecto al contenido atómico total de M' en el polvo de material activo de electrodo positivo se obtiene multiplicando la relación Al/M^*_{ICP} por la relación $Al_{superficie}/Al_{total}$, según la siguiente ecuación: $Al/M^*_{ICP} * Al_{superficie}/Al_{total}$.

REIVINDICACIONES

1. Un polvo de material activo de electrodo positivo para baterías de iones de litio, que comprende partículas de óxido a base de litio y metal de transición, comprendiendo dichas partículas un núcleo y una capa superficial, estando dicha capa superficial encima de dicho núcleo, comprendiendo dicha partícula los elementos:

Li, M' y oxígeno, en donde M' tiene la fórmula: $M' = Ni_z Mn_y Co_x A_k$, en donde A es un dopante, $0,80 \leq z \leq 0,90$, $0,05 \leq y \leq 0,20$, $0,05 \leq x \leq 0,20$, $x+y+z+k=1$ y $0 \leq k \leq 0,01$, teniendo dicho polvo de material activo de electrodo positivo una mediana del tamaño de partícula D50 que varía de 5 μm a 15 μm y un espesor de capa superficial que varía de 10 nm a 200 nm, comprendiendo dicha capa superficial el ion sulfato (SO_4^{2-}) en un contenido superior o igual al $6,78 \cdot z - 4,83$ % en peso e inferior o igual al $6,78 \cdot z - 4,33$ % en peso con respecto al peso total del material activo de electrodo positivo, en donde el espesor de la capa superficial corresponde a una distancia mínima D definida como:

$$D \text{ (en nm)} = L_{S1} - L_{S2},$$

en donde L_{S1} es una ubicación de primer punto en el centro de una partícula, L_{S2} es una ubicación de segundo punto en una línea definida entre dicha ubicación de primer punto y un centro geométrico de dicha partícula,

en donde un contenido de S medido mediante TEM-EDS en la ubicación de segundo punto L_{S2} es superior o igual al 0 % at. e inferior o igual al 5,0 % de un contenido de S medido en la ubicación de primer punto, definiéndose dicho segundo contenido de S (S_2) como:

$$S_2 \text{ (en \% at.)} = S_3 \pm 0,1 \% \text{ at.},$$

siendo S_3 un contenido de S (en % at.) en una ubicación de tercer punto (L_{S3}) en dicha línea, estando dicho tercer punto ubicado en cualquier ubicación entre el centro geométrico de dicha partícula y la ubicación de segundo punto L_{S2} , en donde la mediana del tamaño de partícula D50 se mide según el método de la descripción bajo el epígrafe "D) Medición de PSD".

2. El polvo de material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en donde dichas partículas de óxido a base de litio y metal de transición comprenden además aluminio y tienen una cobertura superficial de Al A1/A2 que es superior o igual a 100, en donde A1 es una relación atómica $Al/(Ni+Mn+Co+Al+S)$ de los elementos Al, Ni, Mn, Co y S contenidos en la capa superficial, obteniéndose dicha relación atómica Al mediante análisis espectral por XPS y en donde A2 es una relación atómica $Al/(Ni+Mn+Co+Al+S)$ del total de Al, Ni, Mn, Co y S que contenían las partículas y se obtuvo mediante ICP.

3. El polvo de material activo de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene un contenido de carbono de menos de 200 ppm.

4. El polvo de material activo de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene una relación atómica $Li/(Ni+Mn+Co+A)$ o una relación atómica $Li/(Ni+Mn+Co+A+Al)$ superior o igual a 0,96 e inferior o igual a 1,05.

5. El polvo de material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en donde dicha capa superficial presenta un pico de Al2p con una intensidad de pico máxima en el intervalo de energías de enlace de $73,0 \pm 0,2$ eV a $74,5 \pm 0,2$ eV, preferiblemente de $73,6 \pm 0,2$ eV a $74,1 \pm 0,2$ eV, obteniéndose dicha intensidad mediante análisis espectral por XPS.

6. El polvo de material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en donde dicha capa superficial de partículas de óxido a base de litio y metal de transición comprende una fase de $LiAlO_2$ y una fase de $LiM^{1-a}Al_aO_2$ en donde M' que comprende Ni, Mn y Co, estando dicha fase de $LiAlO_2$ presente en la capa superficial en un contenido superior o igual al 0,10 % at. e inferior o igual al 0,30 % en peso con respecto al contenido atómico total de M' en el polvo de material activo de electrodo positivo, estando dicha fase de $LiM^{1-a}Al_aO_2$ presente en la capa superficial en un contenido inferior al 0,14 % at. con respecto al contenido atómico total de M' en el polvo de material activo de electrodo positivo.

7. El polvo de material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dichas partículas de óxido a base de litio y metal de transición tienen una cobertura superficial de iones sulfato S1/S2 que es superior a 0,85 e inferior o igual a 2,00, en donde S1 es una cantidad de ion sulfato contenida en la capa superficial, y en donde S2 es una cantidad total de ion sulfato contenida en las partículas, ambas obtenidas mediante ICP.

8. El polvo de material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 7, que tiene una fórmula general: $Li_{1+a}(Ni_zMn_yCo_xAl_vS_w)_{1-k}Ak)_{1-a}O_2$, en donde solo A es un dopante, en donde $0,80 \leq z \leq 0,90$, $0,05 \leq y \leq 0,20$, $0,05 \leq x \leq 0,20$, $x'+y'+z'+v+w+k=1$, $0,0018 \leq v \leq 0,0053$, $0,006 \leq w \leq 0,012$, $-0,05 \leq a \leq 0,05$ y $0 \leq k \leq 0,01$.

5 9. El polvo de material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde A es uno o más de Al, B, S, Mg, Zr, Nb, W, Si, Ba, Sr, Ca, Zn, Cr, V, Y y Ti, en donde la cantidad de cada uno de los elementos de A es superior a 100 ppm con respecto al peso total del polvo de material activo de electrodo positivo.

10 10. El polvo de material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde:
 $S_1 - S_2 \geq 10,0 \text{ \% at.}$

siendo S_1 el primer contenido de S (en % at.) en la ubicación de primer punto (LS_1).

15 11. El polvo de material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el Al está presente en la capa superficial en un contenido/definido como:

$$l (\% \text{ en moles}) = \left(\frac{Al}{M^*} \right)_{ICP} \times (Al_{superficie}/Al_{total})$$

20 con:

- $\left(\frac{Al}{M^*} \right)_{ICP}$ es la relación atómica entre el contenido de Al y el contenido de M^* en el polvo medida mediante ICP, y

$$Al_{superficie}/Al_{total} = \frac{\frac{4}{3}\pi (Área2)^3 - \frac{4}{3}\pi (Área2 - Área1)^3}{\frac{4}{3}\pi (Área2)^3} \times 100$$

25 en donde:

30 - $Al_{superficie}$ es el contenido de Al en % at. en la capa superficial medido mediante EDS;
 - Al_{total} el contenido total de Al en % at. en las partículas de dicho polvo medido mediante EDS;
 - $Área1$ es la integral del contenido de Al/M^* medido mediante TEM-EDS de sección transversal sobre D :

$$Área1 (\% \text{ at.}/\% \text{ at.}) = \int_{x=0}^{x=D} \frac{Al}{M^*}(x) dx,$$

35 donde:

40 - $Al(x)$ es el contenido atómico del Al en un punto x de una partícula en sección transversal medido mediante TEM EDS de sección transversal,
 - $M^*(x)$ es el contenido atómico de Ni, Mn, Co, Al y S, en un punto x de una partícula en sección transversal medido mediante TEM EDS de sección transversal, y
 - x es la distancia expresada en nm medida mediante TEM entre dichas ubicaciones de primer y segundo punto.
 - $Área2$ es la integral del contenido de Al/M^* medido mediante SEM EDS transversal sobre una distancia C :

$$Área2 (\% \text{ at.}/\% \text{ at.}) = \int_{x=0}^{x=C} \frac{Al}{M^*}(x) dx,$$

50 donde:

55 - $Al(x)$ es el contenido atómico del Al en un punto x de una partícula en sección transversal medido mediante TEM EDS de sección transversal,
 - $M^*(x)$ es el contenido atómico de Ni, Mn, Co, Al y S, en un punto x de una partícula en sección transversal medido mediante TEM EDS de sección transversal, y
 - x es la distancia expresada en nm y medida por TEM entre dicha ubicación de primer punto (en $x = 0$ nm) y el centro geométrico de dicha partícula (en $x = C$).

12. Proceso para la fabricación de un material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las etapas consecutivas de
- 5 a)Preparar un compuesto de óxido a base de litio y metal de transición,
b)mezclar dicho compuesto de óxido a base de litio y metal de transición con una fuente de iones sulfato y con agua, obteniendo de este modo una mezcla, y
c)calentar la mezcla en una atmósfera oxidante en un horno a una temperatura entre 350 °C y menos de 500 °C, preferiblemente como máximo 450 °C, durante un tiempo entre 1 hora y 10 horas para obtener el polvo de material activo de electrodo positivo según la presente invención.
- 10 13. Una batería que comprende el polvo de material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
14. Uso de la batería según la reivindicación 13 en un vehículo eléctrico o en un vehículo eléctrico híbrido.

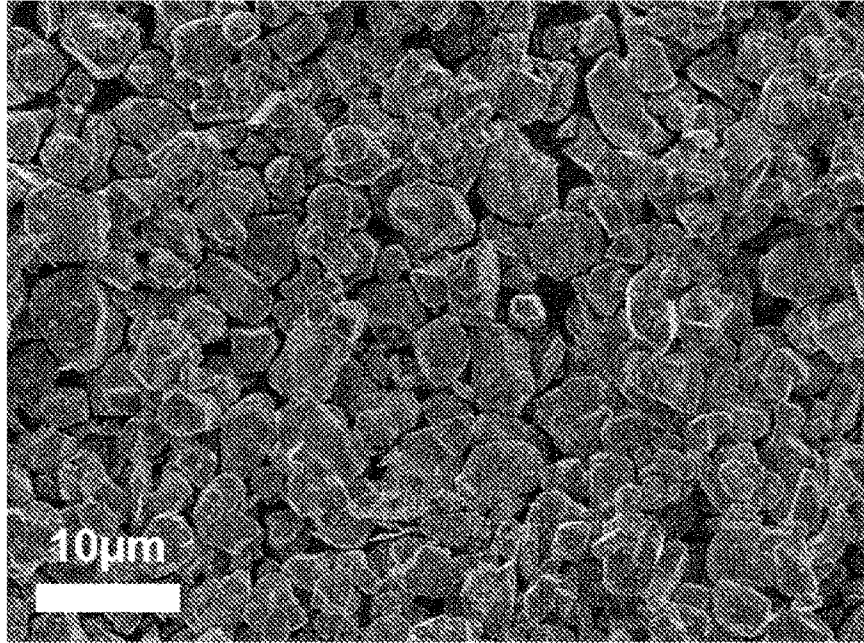


Figura 1.1

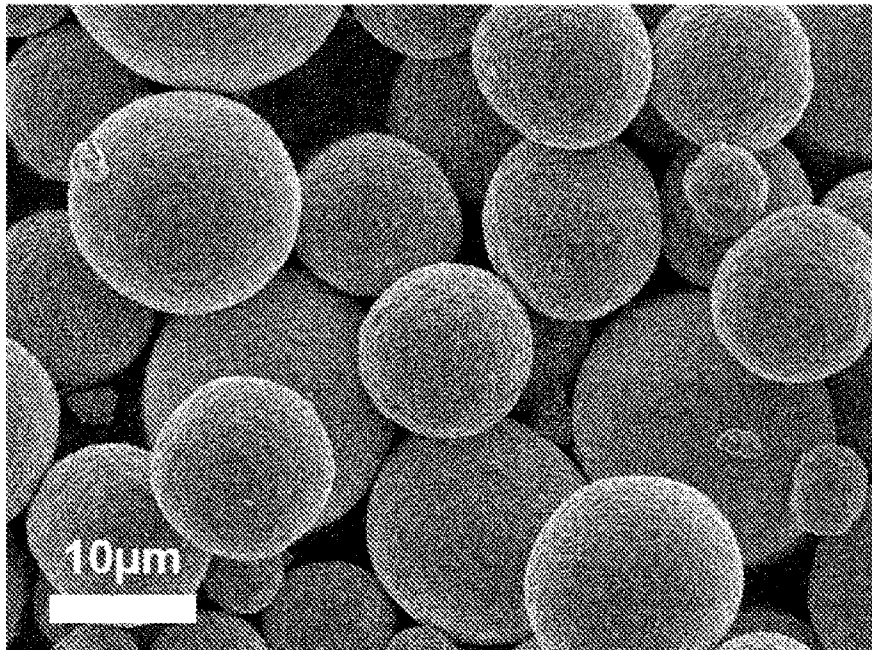


Figura 1.2

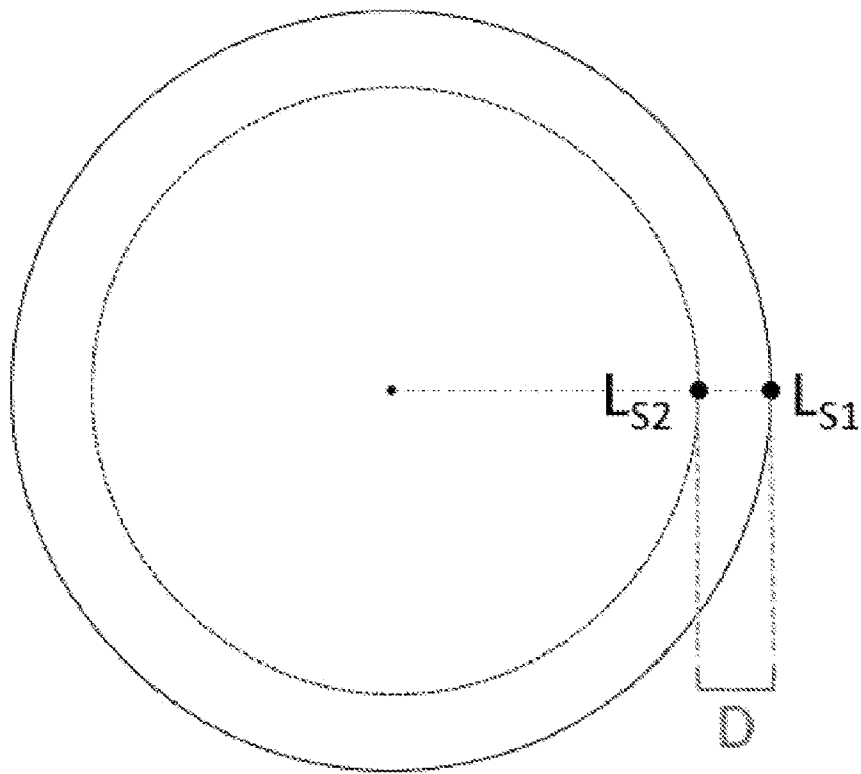


Figura 2

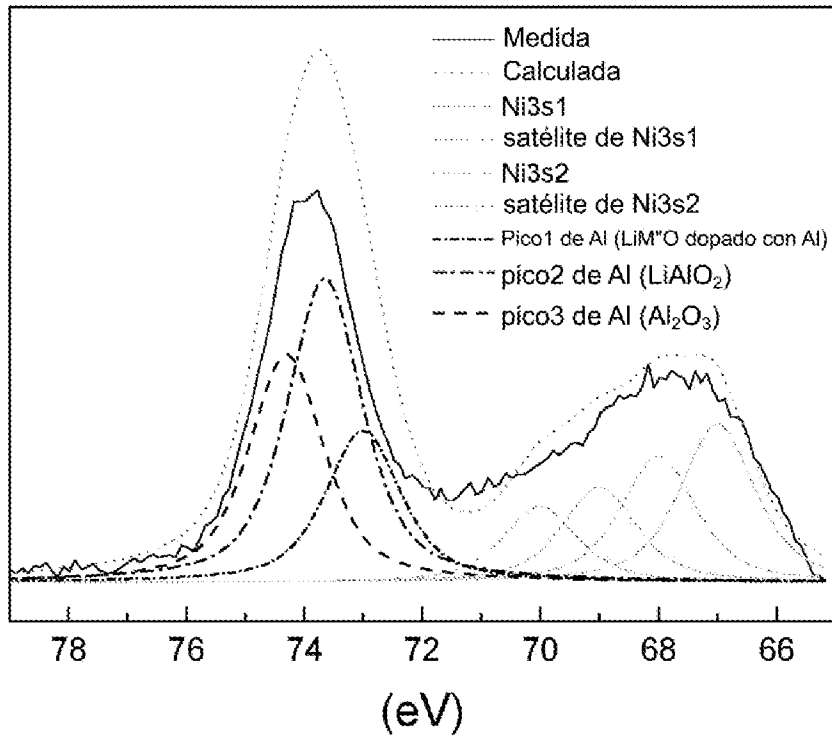


Figura 3.1

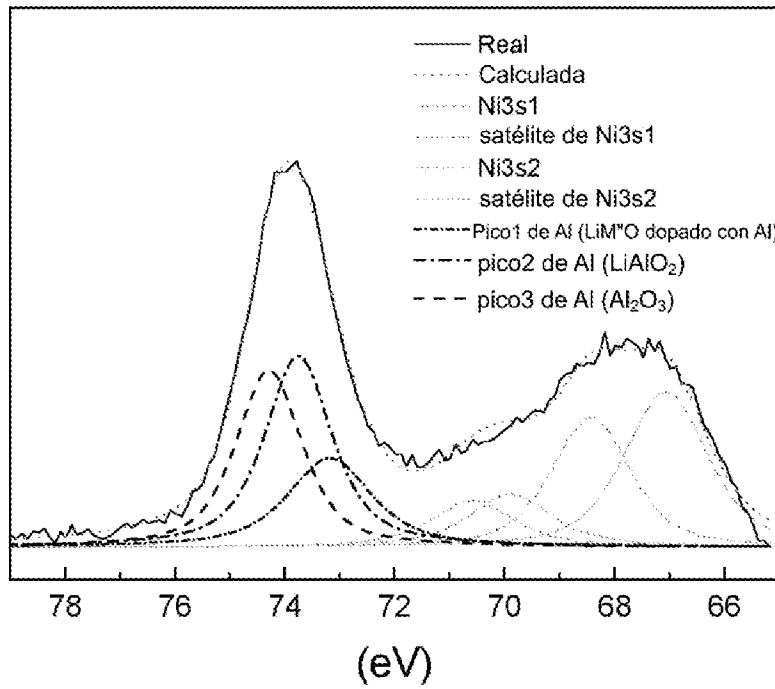


Figura 3.2

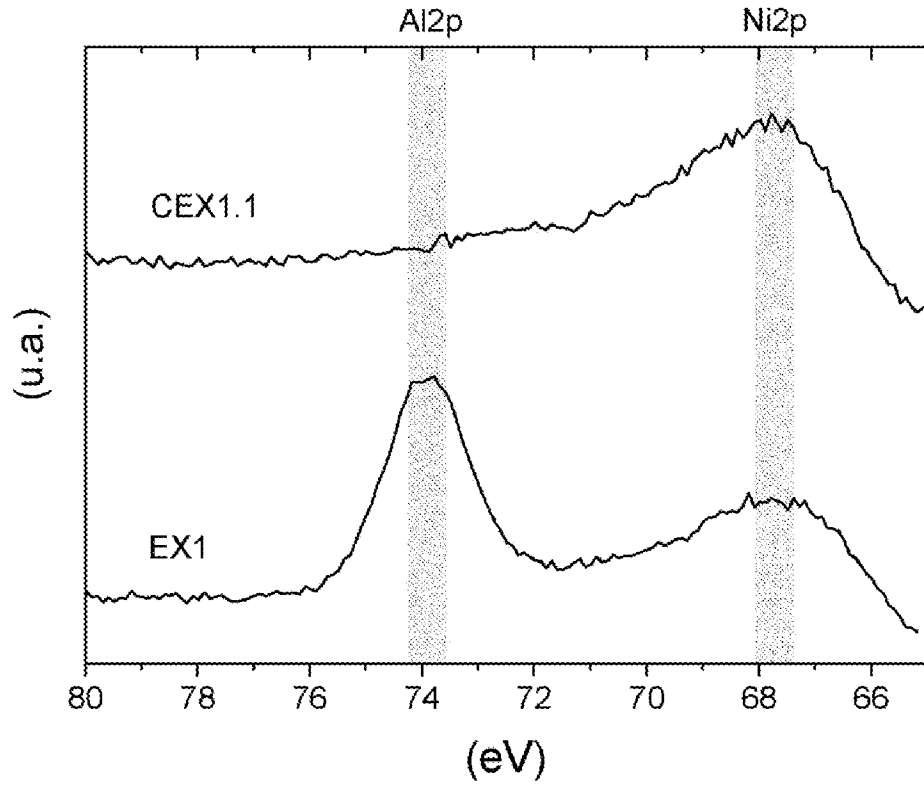


Figura 4.1

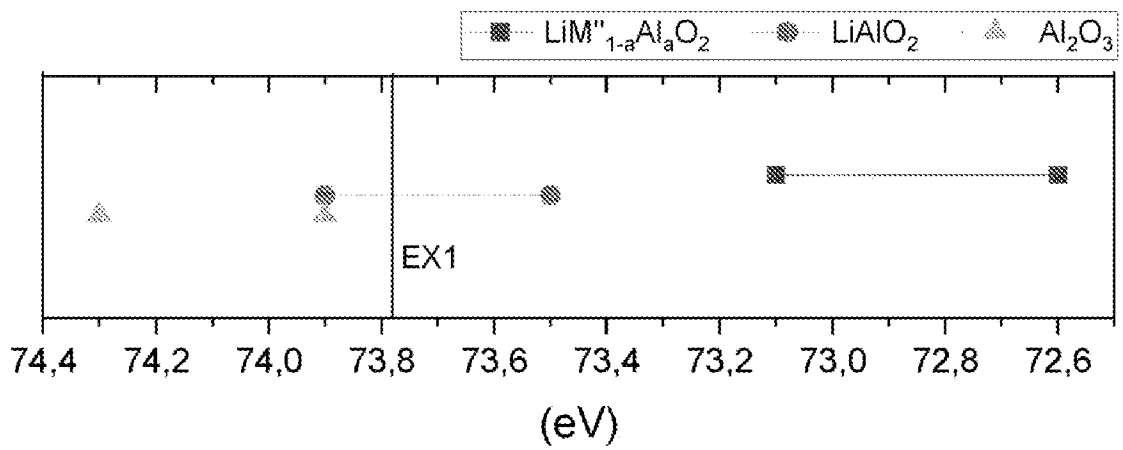


Figura 4.2

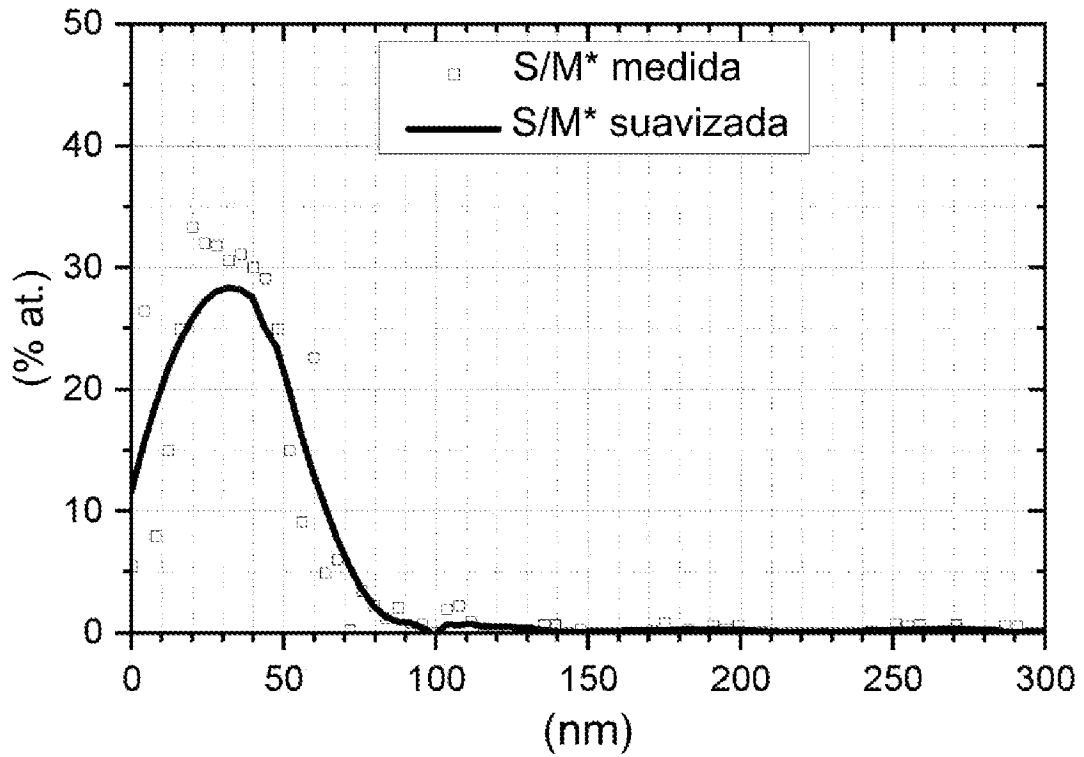


Figura 5.1

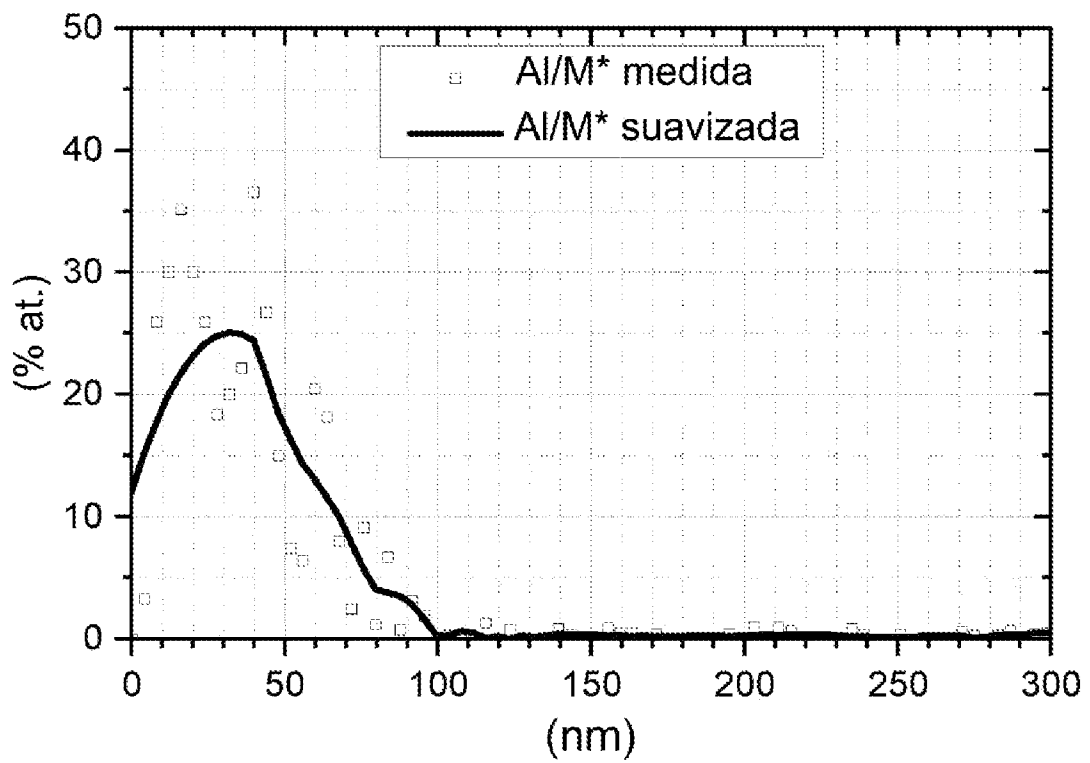


Figura 5.2

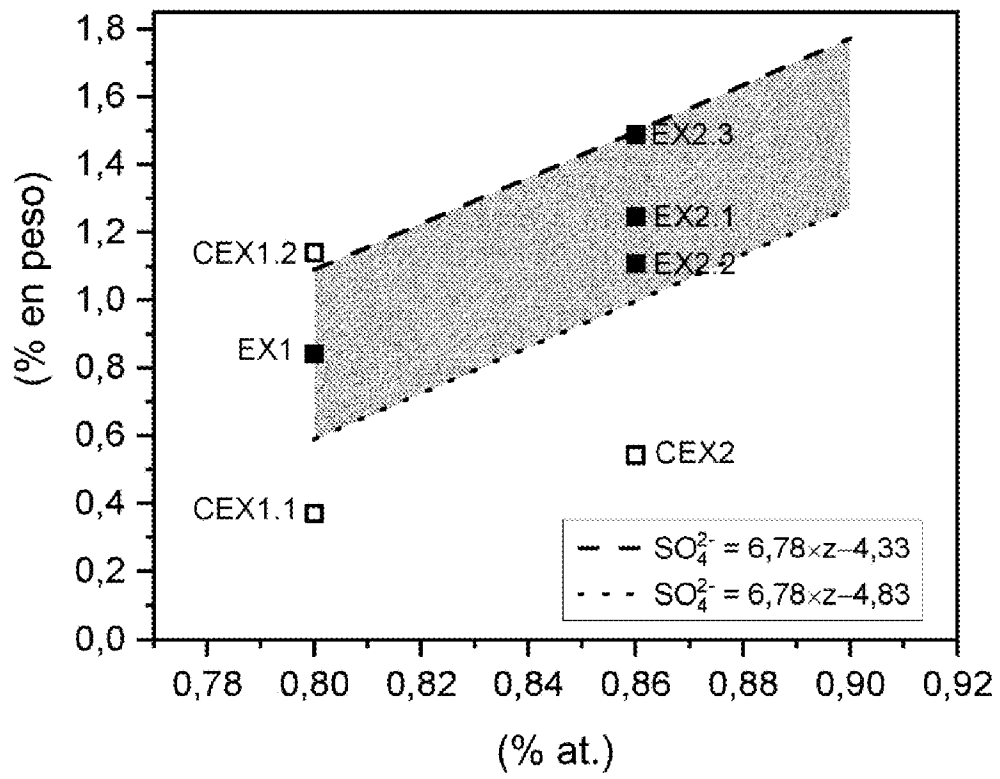


Figura 6