

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 010 294**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/48** (2010.01)  
**H01M 4/50** (2010.01)  
**C01G 53/00** (2006.01)  
**H01B 1/08** (2006.01)  
**H01M 4/505** (2010.01)  
**H01M 4/525** (2010.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.06.2011 PCT/IB2011/052784**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2011 WO11161652**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2011 E 11797720 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2024 EP 2586085**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de óxidos metálicos mixtos de litio y su uso como material catódico**

30 Prioridad:

**25.06.2010 US 358440 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**02.04.2025**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHRÖDLE, SIMON;  
HIBST, HARTMUT;  
LAMPERT, JORDAN KEITH;  
SCHWETER, MARK y  
PETROVIC, IVAN**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 3 010 294 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 para la preparación de óxidos metálicos mixtos de litio y su uso como material catódico

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de óxidos metálicos mixtos de litio que contienen esencialmente litio, manganeso, cobalto y níquel como átomos metálicos y presentan una relación estequiométrica de litio con respecto al total de los metales de transición superior a 1, un procedimiento para controlar la preparación en dos etapas de estos óxidos metálicos mixtos de litio y el uso de los compuestos así producidos como material de cátodo en una batería de iones de litio.
- 10 En una sociedad cada vez más móvil, los dispositivos eléctricos portátiles desempeñan un papel cada vez más importante. Las pilas recargables, especialmente las de iones de litio, se usan desde hace muchos años en casi todos los ámbitos de la vida. Hoy en día, el ánodo de una batería moderna de iones de litio de alta energía suele ser de grafito, pero también se puede basar en litio metálico, una aleación de litio o un compuesto de litio. En los últimos años, se han usado diversos óxidos de metales de transición del litio, en particular óxidos de litio-níquel, óxidos de litio-cobalto, óxidos de litio-manganeso y óxidos de litio-níquel-manganeso-cobalto (en lo sucesivo, "óxidos Li-NMC"), para construir el cátodo de una batería moderna de iones de litio.
- 15 Son conocidos los "óxidos Li-NMC", que tienen una relación estequiométrica de litio con respecto al total de metales de transición superior a 1 y se denominan de ahora en adelante "óxidos Li-NMC superestequiométricos". Sin embargo, también se conocen óxidos de Li-NMC que tienen una relación estequiométrica de litio respecto al total de metales de transición inferior o igual a 1 y que se denominan de ahora en adelante "óxidos de Li-NMC subestequiométricos". Los procedimientos para la preparación de óxidos de Li-NMC ya se conocen en el estado de la técnica.
- 20 El documento US 2007/0202405 A1 describe un procedimiento que consiste esencialmente en una etapa de calcinación para la preparación de óxidos superestequiométricos de LiNMC de fórmula  $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  (donde  $0 < z \leq 0,91$ ,  $0,1 \leq x \leq 0,55$ ,  $0,2 \leq y \leq 0,9$ ,  $0,5 \leq x+y \leq 1$ ,  $1,9 \leq \delta \leq 3$ ). Tal como se muestra en los ejemplos de realización, la calcinación tiene lugar durante un periodo de 10 a 12 horas y a una temperatura de 950 °C a 990 °C.
- 25 El documento JP-A-2000-173599 describe un procedimiento que consta de dos etapas para la preparación de óxidos metálicos mixtos que contienen litio de la fórmula  $\text{LiNi}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$  (donde  $0,1 \leq x \leq 0,3$ ,  $0 \leq y \leq 0,3$ ,  $0 \leq z \leq 0,3$ , y  $x=y+z$ , y M es un elemento o varios elementos de entre Al, Mn, Mg, Fe, V, Ca, Ti y Cr). Si estos óxidos metálicos mixtos contienen Mn como M, son óxidos Li-NMC subestequiométricos. En el primer paso de este procedimiento, una mezcla de hidróxido de  $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_y\text{M}_z$ -hidróxido de litio se somete a deshidratación en funcionamiento continuo, en donde la temperatura puede ser el punto de fusión del hidróxido de litio o una temperatura inferior. En el segundo paso, la calcinación tiene lugar en estado estacionario.
- 30 El documento JP-A-2003 095659 describe un procedimiento para la preparación de óxidos metálicos mixtos que contienen litio.
- 35 El objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento eficiente para la preparación de óxidos de Li-NMC superestequiométricos, que puede llevarse a cabo en tiempos de procedimiento cortos y a bajas temperaturas. Por un lado, el procedimiento pretendía proporcionar óxidos de Li-NMC que tuvieran un alto grado de seguridad durante su uso como material catódico. En segundo lugar, estos óxidos de Li-NMC deben tener una alta capacidad específica como material catódico.
- 40 El objetivo anterior de la presente invención se consigue mediante el procedimiento según la invención para la preparación de óxidos metálicos mixtos de litio que contienen esencialmente litio, manganeso, cobalto y níquel como átomos metálicos y tienen una relación estequiométrica de litio con respecto al total de los metales de transición superior a 1, que comprende
- 45 a) la preparación de una mezcla denominada producto intermedio (B), que contiene esencialmente hidróxidos de metales mixtos que contienen litio e hidróxidos de óxidos de metales mixtos que contienen litio,
- 50 en donde el manganeso, el cobalto (variable a) y el níquel (variable b) están contenidos en la proporción (1-a-b):a:b y en donde el número de oxidación promediado sobre todos los iones de manganeso, cobalto y níquel es al menos 4-1,75a-1,75b, donde  $0 \leq a \leq 0,5$  y  $0,1 \leq b \leq 0,8$ , mediante un tratamiento térmico, con mezcla continua y en presencia de oxígeno, de una mezcla (A) que contiene al menos un compuesto de metal de transición y al menos una sal de litio (L),
- 55 en donde la sal de litio (L) no se funde durante el tratamiento térmico, y
- 60 b) el tratamiento térmico del producto intermedio (B) sin mezcla y en presencia de oxígeno.
- 65 Los objetivos anteriormente descritos de la presente invención se consiguen mediante el procedimiento según la invención para controlar una preparación en dos etapas de óxidos metálicos mixtos de litio que contienen esencialmente litio, manganeso, cobalto y níquel como átomos metálicos y tienen una relación estequiométrica de litio

- con respecto al total de los metales de transición mayor de 1, en la que el parámetro de control (P) es el número de oxidación, promediado sobre todos los iones de manganeso, cobalto y níquel, de la mezcla que contiene esencialmente hidróxidos de metales mixtos que contienen litio e hidróxidos de óxidos de metales mixtos que contienen litio y, por lo tanto, contiene los iones metálicos manganeso, cobalto y níquel en la proporción (1-a-b)a:b y se puede obtener a partir de un tratamiento térmico en presencia de oxígeno con mezcla continua, y la superación del valor umbral (P) de 4-1,75a-1,75b determina el momento en el que tiene lugar el cambio a un tratamiento térmico en presencia de oxígeno sin mezcla.
- Además, se encontró el uso según la invención de los óxidos de Li NMC superestequiométricos obtenibles en el procedimiento de fabricación mencionado anteriormente como material de cátodo para una batería de iones de litio.
- Las formas de realización preferentes se exponen en las reivindicaciones dependientes y en la descripción. Las combinaciones de formas de realización preferentes también están dentro del alcance de la presente invención.
- El procedimiento de fabricación mencionado según la invención comprende esencialmente dos etapas. Estas dos etapas se pueden desarrollar por separado en términos de tiempo y de lugar, y cada etapa puede contener varias sub-etapas individuales.
- El mencionado procedimiento de preparación según la invención comprende la preparación del producto intermedio (B) mediante el tratamiento térmico de la mezcla (A).
- Según la invención, la mezcla (A) contiene al menos un compuesto de metal de transición y al menos una sal de litio (L). Con respecto al primer componente mencionado, la mezcla (A) contiene preferentemente de uno a cuatro compuestos de metales de transición, de manera particularmente preferente un compuesto de metal de transición. Con respecto a este último componente, la mezcla (A) contiene preferentemente de una a cuatro sales de litio (L), de manera particularmente preferente una sal de litio (L).
- El al menos un compuesto de metal de transición contiene al menos uno de los metales manganeso, cobalto y níquel. Preferentemente, al menos un compuesto de metal de transición contiene manganeso, cobalto y níquel. De manera particularmente preferente, al menos un compuesto de metal de transición contiene manganeso, cobalto y níquel en una proporción de (1-a-b):a:b, donde  $0 \leq a \leq 0,5$  y  $0,1 \leq b \leq 0,8$ . Por ejemplo, al menos un compuesto de metal de transición contiene manganeso, cobalto y níquel en una proporción de (1-a-b):a:b, donde  $0,1 \leq a \leq 0,4$  y  $0,2 \leq b \leq 0,6$ .
- El compuesto de metal de transición puede seleccionarse entre hidróxidos, óxidos, hidróxidos de óxido y carbonatos, preferentemente entre hidróxidos de óxido, de manera de manera particularmente preferente entre hidróxidos de óxidos metálicos mixtos.
- El al menos un compuesto de metal de transición puede contener adicionalmente uno o más elementos dopantes. En general, los compuestos de metales de transición contienen un máximo de cuatro elementos dopantes. Los elementos de dopaje preferidos son Na, K, Ca, Zn, Mg, Al, Zr o Ti. Preferentemente, el compuesto de metal de transición no contiene más de dos, de manera particularmente preferente no más de uno de estos elementos de dopaje. Por ejemplo, el compuesto de metal de transición contiene Mg y/o Al como elemento(s) dopante(s). La proporción molar total de todos los elementos dopantes en el al menos un compuesto de metal de transición no es generalmente superior al 5 %, preferentemente no superior al 2 %, de manera particularmente preferente no superior al 1 % en relación con todos los átomos metálicos del compuesto de metal de transición. Si uno o más elementos dopantes están contenidos en el compuesto de metal de transición, la proporción es generalmente de al menos 0,01 %, preferentemente de al menos 0,1 %, de manera particularmente preferente de al menos 0,5 % en relación con todos los átomos metálicos del al menos un compuesto de metal de transición.
- El al menos un compuesto de metal de transición se puede obtener generalmente de diversas maneras. Preferentemente, el compuesto de metal de transición se obtiene por coprecipitación de los óxidos, hidróxidos de óxido o hidróxidos de los elementos manganeso, cobalto, níquel y, opcionalmente, del elemento o elementos dopantes.
- El al menos un compuesto de metal de transición puede estar presente generalmente en diferentes formas. El compuesto de metal de transición se presenta preferentemente en forma de partículas, en particular preferentemente en forma de partículas esencialmente esféricas. Macroscópicamente, el compuesto de metal de transición suele estar en forma de polvo, por ejemplo, como polvo que fluye libremente. Entre los polvos que fluyen libremente, se prefieren los que no contienen aglomerados. A nivel microscópico, libre de aglomerados significa que las partículas que se producen durante la coprecipitación, por ejemplo, no están apelmazadas.
- El al menos un compuesto de metal de transición puede tener generalmente diferentes tamaños de partícula. Preferentemente, el compuesto de metal de transición tiene un valor D50 de 2 a 50  $\mu\text{m}$ , de manera particularmente preferente un valor D50 de 5 a 20  $\mu\text{m}$ . El valor D50 también se denomina tamaño medio de partícula y se define como el valor mediano del tamaño de partícula que se supera en el 50 % en volumen de la muestra y no se alcanza en el otro 50 % en volumen de la muestra.

La sal de litio (L) puede ser generalmente cualquier sal de litio.

- 5 En una forma de realización, la sal de litio (L) es una de las sales de litio fácilmente solubles en agua conocidas por el experto. Las sales de litio hidrosolubles preferentes tienen una solubilidad en agua a 20 °C y presión atmosférica superior a 30 g/L, de tal modo que es posible poner en solución altas concentraciones de iones de litio, lo que resulta especialmente ventajoso en la preparación de óxidos de Li-NMC superestequiométricos. El hidróxido de litio o el hidrato de hidróxido de litio son sales de litio solubles en agua especialmente preferentes.
- 10 En otra forma de realización, la sal de litio (L) es una de las sales de litio poco solubles en agua conocidas por el experto. Las sales de litio poco solubles en agua preferentes tienen una solubilidad en agua a 20 °C y presión atmosférica inferior a 20 g/L. El carbonato de litio es una sal de litio especialmente preferente, poco soluble en agua. La sal de litio poco soluble en agua puede tener generalmente diferentes tamaños de partícula, es decir, diferentes valores D50 y D99. Preferentemente, la sal de litio poco soluble en agua tiene un valor D50 de 1 a 80 µm, de manera particularmente preferente un valor D50 de 2 a 20 µm. Preferentemente, la sal de litio poco soluble en agua tiene un valor D99 inferior a 200 µm, de manera particularmente preferente un valor D99 inferior a 60 µm. El valor D99 es el valor que se supera para el uno por ciento en volumen de la muestra y no se alcanza para el otro 99 por ciento en volumen de la muestra.
- 15 20 La mezcla (A) se puede producir generalmente mediante diferentes procedimientos. En la forma de realización en la que se usa una sal de litio fácilmente soluble en agua como sal de litio (L), la mezcla (A) se obtiene preferentemente mediante un procedimiento que comprende el secado por pulverización de una suspensión que comprende agua, al menos una sal de litio (L) y al menos un compuesto de metal de transición, en donde al menos la sal de litio (L) se disuelve completamente en la suspensión.
- 25 Independientemente de si se usa como sal de litio (L) una sal de litio fácilmente soluble en agua o poco soluble en agua o una mezcla de sales de litio fácilmente solubles en agua y poco solubles en agua, la mezcla (A) se puede obtener mezclando al menos una sal de litio (L) con al menos un compuesto de metal de transición. La mezcla (A) se obtiene preferentemente mezclando al menos una sal de litio (L) con al menos un compuesto de metal de transición para formar una mezcla de partida y añadiendo después agua a la mezcla de partida así producida. Esto se ve especialmente favorecido cuando se usa o se usa de manera conjunta una sal de litio poco soluble en agua como sal de litio (L). En este contexto, la adición de agua tiene un efecto estabilizador sobre la mezcla inicial. La estabilización reduce la tendencia a la segregación, por ejemplo en caso de vibraciones. En función de la sal de litio (L) usada, se pueden añadir distintas cantidades de agua. Normalmente, la cantidad de agua añadida es del 0,1 % al 4 %, preferentemente del 0,5 % al 2,5 %, de manera particularmente preferente del 1,5 % al 2 %, basándose en el peso total de la mezcla (A).
- 30 35 El tratamiento térmico de la mezcla (A) puede llevarse a cabo generalmente en una etapa o en varias subetapas, que pueden estar separadas entre sí en términos de lugar y tiempo. Preferentemente, el tratamiento térmico de la mezcla (A) se realiza esencialmente en una sola etapa.
- 40 El tratamiento térmico de la mezcla (A) se lleva a cabo según la invención con mezclado. Por mezcla se entiende aquí el procedimiento de mezclado mecánico en el que la muestra a mezclar se mueve de tal manera que se consigue una composición lo más uniforme posible (homogeneidad).
- 45 El tratamiento térmico de la mezcla (A) se lleva a cabo según la invención con mezcla continua. Continuo" significa que no hay fases de interrupción importantes.
- 50 La mezcla continua puede lograrse generalmente usando diferentes números y tipos de dispositivos de mezcla. La mezcla continua se realiza preferentemente en un horno rotatorio y/o en un horno rotatorio de bolas. Los hornos rotatorios preferidos son aquellos en los que se usan materiales de alta temperatura a base de Fe-Ni-Cr o materiales cerámicos a base de SiO<sub>2</sub>, MgO y/o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para las partes del horno que entran en contacto con el producto. Por ejemplo, se usa un horno rotatorio, que está equipado con dispositivos tales como palas de elevación y hendiduras en el émbolo rotatorio, que están dispuestas esencialmente paralelas al eje de rotación. Esto favorece una mezcla óptima, facilita las reacciones de la mezcla con la fase gaseosa y contrarresta la formación de aglomerados.
- 55 La mezcla continua siempre puede tener lugar con o sin transporte de material. Se prefiere la mezcla continua con transporte de material.
- 60 Según la invención, el tratamiento térmico de la mezcla (A) se lleva a cabo en presencia de oxígeno. El oxígeno puede estar presente como oxígeno puro, como componente del aire o como componente de otras mezclas de gases que contengan oxígeno. Se entiende por corriente de gas que contiene oxígeno una corriente de gas que contiene al menos un 0,1 % en volumen, preferentemente al menos un 1 % en volumen, y de manera particularmente preferente al menos un 5 % en volumen de oxígeno. Por ejemplo, el flujo de gas que contiene oxígeno es un flujo de aire. En general, el flujo de gas que contiene oxígeno puede introducirse en diferentes direcciones con respecto a la dirección predominante del flujo de material. Se entiende por dirección predominante del flujo de material la dirección en la que
- 65

la mezcla (A) se desplaza esencialmente a través del dispositivo mezclador durante el mezclado continuo. El tratamiento térmico de la mezcla (A) se realiza preferentemente de tal manera que se introduzca un flujo de gas que contenga oxígeno esencialmente en la dirección del flujo de material.

- 5 En general, hay una dirección de flujo de material en el horno rotatorio. Un horno rotatorio suele funcionar por lotes, es decir, de tal manera que primero se llena el material que se va a calcinar, a continuación se calienta y enfría el horno rotatorio y, por último, se retira el material calcinado. Preferentemente, el tratamiento térmico de la mezcla (A) se lleva a cabo en un horno rotatorio y/o en un horno rotatorio de bolas y de tal manera que se introduce un flujo de gas que contiene oxígeno esencialmente en la dirección del flujo de material predominante. Este tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente en un horno rotatorio y de tal manera que un flujo de gas que contiene oxígeno se introduce esencialmente en la dirección del flujo de material predominante.

- 15 El tratamiento térmico de la mezcla (A) puede tener lugar generalmente a diferentes caudales de volumen del flujo de gas que contiene oxígeno, en función del peso de la mezcla (A). El caudal volumétrico depende de la sal de litio (L) usada. Si la sal de litio (L) contenida en la mezcla (A) es una sal de litio fácilmente soluble en agua, el flujo de gas que contiene oxígeno durante el tratamiento térmico de la mezcla (A) se ajusta preferentemente a un flujo volumétrico de 10 a 300 litros de oxígeno por hora y por kilogramo, de manera particularmente preferente a un flujo volumétrico de 30 a 100 litros de oxígeno por hora y por kilogramo, basado en el peso de la mezcla (A). Si la sal de litio (L) contenida en la mezcla (A) es una sal de litio poco soluble en agua, el flujo de gas que contiene oxígeno durante el tratamiento térmico de la mezcla (A) se ajusta preferentemente a un flujo volumétrico de 6 a 180 litros de oxígeno por hora y por kilogramo, de manera particularmente preferente a un flujo volumétrico de 30 a 80 litros de oxígeno por hora y por kilogramo, en función del peso de la mezcla (A).

- 25 El tratamiento térmico de la mezcla (A) se lleva a cabo según la invención de tal manera que la(s) sal(es) de litio (L) contenida(s) en la mezcla (A) no se funde(n). Si la sal de litio (L) es hidróxido de litio o hidróxido de litio hidratado, este tratamiento térmico se efectúa preferentemente a temperaturas de 250 °C a 400 °C, de manera particularmente preferente a temperaturas de 310 °C a 390 °C, por ejemplo a temperaturas de 340 °C a 360 °C. Si la sal de litio (L) es carbonato de litio, este tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente a temperaturas de 300 °C a 710 °C, de manera particularmente preferente a temperaturas de 450 °C a 675 °C, por ejemplo a temperaturas de 520 °C a 580 °C.

- 35 Según la invención, el producto intermedio (B) es una mezcla que contiene esencialmente hidróxidos de metales mixtos que contienen litio e hidróxidos de óxidos de metales mixtos que contienen litio, en los que el manganeso, el cobalto y el níquel están presentes en la proporción (1-a-b):a:b y el número de oxidación promediado sobre todos los iones de manganeso, cobalto y níquel es al menos  $4-1,75a-1,75b$ , donde  $0 \leq a \leq 0,5$  y  $0,1 \leq b \leq 0,8$ . El producto intermedio (B) puede contener residuos de una o más sales de litio (L).

- 40 Los óxidos metálicos mixtos de litio, que contienen esencialmente litio, manganeso, cobalto y níquel como átomos metálicos y tienen una relación estequiométrica de litio con respecto al total de metales de transición superior a 1, se producen según la invención por tratamiento térmico del producto intermedio (B).

- 45 El tratamiento térmico del producto intermedio (B) puede llevarse a cabo generalmente en una etapa o en varias subetapas, que pueden estar separadas entre sí en términos de lugar y tiempo. Preferentemente, el tratamiento térmico del producto intermedio (B) se realiza esencialmente en una sola etapa.

Según la invención, el producto intermedio (B) se trata térmicamente sin mezclar.

- 50 En general, el tratamiento térmico del producto intermedio (B) puede realizarse en hornos de diferente número y tipo. Este tratamiento térmico se realiza preferentemente en un horno de túnel y/o en un horno de cámara. Por ejemplo, un horno de solera de rodillos o un horno de empuje se pueden usar como posibles hornos de túnel.

- 55 En general, el tratamiento térmico del producto intermedio (B) puede realizarse en la cantidad total del producto intermedio (B) o de tal manera que el producto intermedio (B) se divide en cantidades parciales individuales. Preferentemente, este tratamiento térmico se lleva a cabo de tal manera que el producto intermedio (B) se divide en cantidades parciales individuales y se llena en recipientes individuales. Por lo general, los recipientes pueden ser de distintos tipos. Estos recipientes son preferentemente recipientes hechos esencialmente de cerámica oxidada, de manera particularmente preferente recipientes hechos de óxido de aluminio o aluminosilicatos.

- 60 Por ejemplo, el tratamiento térmico del producto intermedio (B) se lleva a cabo de tal manera que (B) se divide en cantidades parciales y se llena en recipientes individuales, que son esencialmente de cerámica de óxidos, y se trata en un horno túnel y/o en un horno de cámara. De este modo, incluso con un funcionamiento continuo, es decir, cuando el producto intermedio (B) se introduce y se extrae del horno túnel y/o del horno de cámara a una determinada velocidad de empuje, se puede garantizar que los tiempos de permanencia del material tratado térmicamente en el horno sean esencialmente iguales o apenas difieran entre sí.

- 65 Según la invención, el producto intermedio (B) es tratado térmicamente en presencia de oxígeno. El oxígeno puede

estar presente como oxígeno puro, como componente del aire o como componente de otras mezclas de gases que contengan oxígeno. Se entiende por corriente de gas que contiene oxígeno una corriente de gas que contiene al menos un 0,1 % en volumen, preferentemente al menos un 1 % en volumen, de manera especialmente preferente al menos un 5 % en volumen de oxígeno. Por ejemplo, el flujo de gas que contiene oxígeno es un flujo de aire. En general, el flujo de gas que contiene oxígeno puede introducirse en diferentes direcciones con respecto a la dirección predominante del flujo de material. El tratamiento térmico del producto intermedio (B) se realiza preferentemente de tal manera que se introduzca un flujo de gas que contenga oxígeno esencialmente perpendicular a la dirección predominante del flujo de material o en sentido contrario a la misma.

10 Ejemplos de recipientes incluyen crisoles, preferentemente crisoles de material cerámico, en particular crisoles de material cerámico resistente al calor.

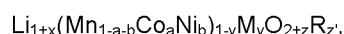
En general, hay una dirección de flujo de material en el horno túnel.

15 Un horno de cámara se hace funcionar generalmente de forma estacionaria, es decir, por ejemplo, de tal manera que se colocan primero en el horno uno o más recipientes a calentar, el horno se lleva entonces a la temperatura y el recipiente o recipientes se retiran de nuevo después de enfriarse. Preferentemente, el producto intermedio (B) se trata térmicamente en un horno de túnel y/o en un horno de cámara de tal manera que se introduce una corriente de gas que contiene oxígeno esencialmente perpendicular a la dirección predominante de flujo del material o en sentido contrario a la misma. Este tratamiento térmico se lleva a cabo preferentemente en un horno túnel y de forma que se introduzca un flujo de gas que contenga oxígeno esencialmente perpendicular a la dirección predominante del flujo de material o en sentido contrario a la misma.

25 El tratamiento térmico del producto intermedio (B) puede ser generalmente continuo o discontinuo. Si este tratamiento térmico es discontinuo, el intercambio de gases en el horno puede tener lugar a intervalos iguales o diferentes. Si se usa aire como gas de procedimiento, este intercambio de gases en el horno se denomina intercambio de aire. La tasa de intercambio de gases se calcula generalmente a partir del volumen encerrado en el horno y del caudal de gas suministrado, basándose en condiciones normales (0 °C, 1013 mbar). Si, por ejemplo, el volumen encerrado en el horno fuera de 100 litros y el caudal de gas suministrado fuera de 1000 l/h, el índice de intercambio de gases sería diez veces superior. La medición suele realizarse con un rotámetro (caudalímetro de gas) en el suministro de gas al horno.

30 El tratamiento térmico del producto intermedio (B) puede realizarse generalmente a diferentes temperaturas. Este tratamiento térmico se efectúa preferentemente a temperaturas de 500 °C a 1200 °C, de manera particularmente preferente a temperaturas de 725 °C a 975 °C.

35 Los productos finales obtenibles a partir del procedimiento según la invención descrito anteriormente son óxidos metálicos mixtos de litio que contienen esencialmente litio, manganeso, cobalto y níquel como iones metálicos y tienen una relación estequiométrica de litio con respecto al total de metales de transición superior a 1. Preferentemente, el producto final es un compuesto de la fórmula general



En donde

$$-0,05 \leq x \leq 0,75$$

$$0 \leq a \leq 0,5$$

$$0,1 \leq b \leq 0,8$$

$$0 \leq y \leq 0,05$$

$$-0,1 \leq z < 0,1$$

$$0 \leq z' < 0,04$$

en donde

M uno o más metales seleccionados del grupo formado por Na, K, Ca, Zn, Mg, Al, Zr, Ti,

R es uno o más elementos seleccionados del grupo formado por flúor e hidrógeno.

El producto final es de manera particularmente preferente un compuesto de la fórmula general dada anteriormente, en el que  $0 \leq z' < 0,01$ .

Por ejemplo, el producto final es un compuesto de la fórmula general dada anteriormente, en la que  $a = 0,2$  y  $b = 0,5$ .

En una forma de realización adicional, el producto final es, por ejemplo, un compuesto de la fórmula general dada anteriormente, en la que  $a = 0,2$  y  $b = 0,4$ .

5 En una forma de realización adicional, el producto final es, por ejemplo, un compuesto de la fórmula general dada anteriormente, en la que  $a = 0,333$  y  $b = 0,333$ .

En una forma de realización adicional, el producto final es, por ejemplo, un compuesto de la fórmula general dada anteriormente, en la que  $a = 0,1$  y  $b = 0,5$ .

10 En una forma de realización adicional, el producto final es, por ejemplo, un compuesto de la fórmula general dada anteriormente, en la que  $a = 0,1$  y  $b = 0,45$ .

15 Los productos finales obtenidos según la invención se pueden usar como material de cátodo para una batería de iones de litio.

El procedimiento de preparación según la invención es un procedimiento eficiente para la preparación de óxidos de Li-NMC superestequiométricos, que puede llevarse a cabo en tiempos de procedimiento cortos y a temperaturas bajas. Los óxidos Li-NMC obtenidos a partir del procedimiento de fabricación según la invención tienen un alto grado de seguridad y una alta capacidad específica como material catódico.

25 Si se lleva a cabo el procedimiento de fabricación según la invención, la corrosión de los materiales del horno en contacto con el producto se mantiene en un grado casi insignificante, ya que se usan temperaturas relativamente bajas en particular en el tratamiento térmico de la mezcla (A). Además, el producto final obtenido del procedimiento de fabricación tiene una distribución de litio muy homogénea y no presenta aglomeración de las partículas, por lo que generalmente no es necesaria una etapa posterior de molienda. Además, durante el tratamiento térmico del producto intermedio (B) es posible un aprovechamiento significativamente mejor del horno, ya que (B) suele tener una densidad de colada más alta en comparación con otros productos intermedios que no cumplen los requisitos mencionados de (B).

30 Además del procedimiento de preparación descrito anteriormente, también se divulga un procedimiento de control que controla la preparación en dos etapas de óxidos metálicos mixtos de litio que contienen esencialmente los iones de litio, manganeso, cobalto y níquel como iones metálicos y tienen una relación estequiométrica de litio con respecto al total de los metales de transición superior a 1. En este procedimiento de control, el parámetro de control (P) es el número de oxidación de la mezcla promediado sobre todos los iones de manganeso, cobalto y níquel, que contiene esencialmente hidróxidos de metales mixtos que contienen litio e hidróxidos de óxidos de metales mixtos que contienen litio y contiene los metales manganeso, cobalto y níquel en la proporción  $(1-a-b):a:b$  y se obtiene a partir de un tratamiento térmico en presencia de oxígeno con mezcla continua. Según la invención, la superación del valor umbral (P) de  $4-1,75a-1,75b$  determina el momento en el que se pasa al tratamiento térmico sin mezcla.

40 Este procedimiento de control permite controlar la preparación en dos etapas de los óxidos metálicos mixtos de litio mencionados anteriormente de tal manera que se lleven a cabo a bajas temperaturas y tiempos de procedimiento cortos y, al mismo tiempo, proporcionar óxidos metálicos mixtos de litio que, como material de cátodo, tengan tanto un alto grado de seguridad de uso como una alta capacidad específica.

45 Una vez que todos los parámetros de procedimiento de la preparación en dos etapas de los óxidos metálicos mixtos de litio mencionados anteriormente se han establecido por medio de este procedimiento de control, es suficiente llevar a cabo a continuación esta preparación en dos etapas de tal manera que el parámetro de control (P) sólo se compruebe aleatoriamente, siempre que todos los parámetros de procedimiento permanezcan inalterados.

## 50 Ejemplos

El valor D50 y el valor D99 se determinaron, por ejemplo, mediante difracción láser (Malvern Mastersizer 2000, ISO 13320:2009), analizándose el tamaño de partícula mediante el software Malvern (Malvern Application Version 5.60) suponiendo partículas esféricas. Para el método de determinación, véase también: Koichi Iinoya, Hiroaki Masuda, Kinno Suke Watanabe, "Powder and bulk solids handling processes: instrumentation and control", Nueva York: Marcel Dekker, 1988, ISBN 0-8247-7971-1, páginas 164 a 173.

60 El número de oxidación mencionado anteriormente puede ser determinado usando el método del tiosulfato de yodo descrito a continuación: Una determinada cantidad de la sustancia de muestra se introdujo en un matraz de destilación y se mezcló con ácido clorhídrico al 20 % en peso. El matraz de destilación se calienta cuidadosamente hasta que la solución hierve. El destilado y los vapores de cloro resultantes se introdujeron en un recipiente que contenía una solución de yoduro de potasio al 10 % en peso. La destilación continuó hasta que se evaporó la mayor parte del ácido clorhídrico. A continuación, el destilado se acidificó con ácido sulfúrico 1 molar y el yodo excretado se volvió a valorar con una solución de tiosulfato sódico 0,1 molar, a la que se añadió almidón para la detección del punto final. A partir del consumo de solución de tiosulfato ( $n_{\text{tio}}$  en mol/g de muestra) y del contenido metálico de la muestra (suma de

manganeso + cobalto + níquel en mol/g;  $n_{\text{metal}}$ ), el número de oxidación medio de los metales de transición manganeso, cobalto y níquel en la muestra se calcula como  $2 + n_{\text{tio}}/n_{\text{metal}}$ .

Para determinar los datos electroquímicos de los materiales, el 80 % de óxido metálico mixto de litio, el 10 % de negro de carbón (Super P Li) y el 10 % de copolímero de fluoruro de polivinilideno (Kynar Flex® 2801) se mezclaron íntimamente formando una pasta con la adición de N-metilpirrolidona (NMP). A partir de ella se fabricó un electrodo recubriendo una lámina de aluminio de 30  $\mu\text{m}$  de espesor (carga de material activo de 5 a 7  $\text{mg}/\text{cm}^2$ ). Tras secarlos a 105 °C, se perforaron electrodos circulares (de 20 mm de diámetro) y se ensamblaron en celdas de prueba. Como electrolito se usó una solución 1 mol/L de  $\text{LiPF}_6$  en carbonato de etileno/carbonato de dimetilo (1:1 basado en fracciones de masa). El ánodo de las celdas de prueba estaba formado por una lámina de litio, separada del cátodo por un separador de papel de fibra de vidrio.

Para la ciclización, las celdas de prueba se conectaron a un potencióstato, con lo que las corrientes de carga/descarga (tasa C) se calcularon a una capacidad de 150 mAh/g, es decir, 1 C corresponde a 150 mAh/g de material catódico. La tensión de corte para el procedimiento de carga y carga final se fijó en 4,3 V y 3,0 V respectivamente.

Las células se formaron primero durante 2 ciclos a 0,1 C (15 mA/g), después se determinó la capacidad a 0,2 C (30 mA/g; 5 ciclos) (valor medio de las 5 capacidades de descarga). A continuación, se aumentó la corriente de descarga hasta 6,5 C a lo largo de 5 ciclos, mientras que la corriente de carga se mantuvo en 0,2 C (pasos: 0,4 C; 0,8 C; 1,6 C; 3,2 C; 6,5 C).

La capacidad de descarga a 6,5 C sirve como medida de la capacidad de transporte de corriente.

Las densidades de apisonamiento se determinaron usando un volúmetro de apisonamiento (por ejemplo, STAV II de J. Engelsmann AG, Ludwigshafen), en el que el volumen de muestra antes del apisonamiento era de 25 ml y la muestra se apisonó 2000 veces antes de la medición.

El número de oxidación promediado sobre todos los iones de manganeso, cobalto y níquel se denomina a continuación "número de oxidación promediado". El número de oxidación medio se determinó mediante el método del tiosulfato de yodo descrito anteriormente. Los valores D50, los valores D99, las densidades de toma y los datos electroquímicos se determinaron usando los métodos descritos anteriormente.

En el contexto de la presente invención, las cifras en % siempre denotan porcentaje en peso, a menos que se indique lo contrario.

**Ejemplo 1: Preparación de  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_{2+x}$  ( $a = 0,33$ ;  $b = 0,33$ ), a partir de hidróxido de litio monohidratado como sal de litio (L).**

Se suspendieron 800,0 g de oxihidróxido de metal mixto coprecipitado esférico (20,6 % Ni, 21,0 % Co, 19,4 % Mn, valor D50 10  $\mu\text{m}$ ) en una solución de 388,15 g de hidróxido de litio monohidratado (58,1 % LiOH) en 1830 mL de agua desionizada y se agitó durante una hora a 60 °C bajo nitrógeno. Se secó por atomización la suspensión resultante usando aire como gas de trabajo a una temperatura de entrada de aproximadamente 305 °C y una temperatura de salida de 108-110 °C. Así, se obtuvieron 902,8 g de la mezcla (A1) en forma de polvo pulverizado. Posteriormente, 127,9 g de la mezcla (A1) se calcinaron en una versión de laboratorio de un horno rotatorio a 375 °C durante 30 minutos a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 12 K/min. El caudal de aire se fijó en 313 L(aire)/h-kg o 66 L(oxígeno)/h-kg en relación con la mezcla (A1). Así, se obtuvieron 93,4 g del producto intermedio (B1). Se determinó que el número de oxidación medio de (B1) era de 2,998, por encima del valor  $4-1,75a-1,75b = 2,845$ . Posteriormente, 60,0 g del intermedio (B1) se calcinaron en un crisol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 675 °C durante una hora y a 900 °C durante seis horas a una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 K/min. La altura de vertido en el crisol era de 2,5 cm. Se obtuvieron 57,8 g del producto final (C1), que tenía la composición  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_{2+x}$ . La información sobre el número de oxidación medio, la densidad de toma, la composición y los datos electroquímicos figuran en los cuadros 1 y 3.

Cuadro 1: Composiciones, números de oxidación promediados y densidades de apisonamiento para el ejemplo 1

Ejemplo	Material	Li (g/100 g)	Ni (g/100 g)	Co (g/100 g)	Mn (g/100 g)	Número de oxidación medio	x	Densidad de apisonamiento (kg/l)
1	A1	6,4	15,9	16,2	15,0	2,665	1,13	0,942
1	B1		18,1	18,5	17,1	2,998	n.b.	1,35
1	C1	7,9	19,4	19,8	18,3	3,077	1,14	2,56
n.d.: no determinado								

**Ejemplo 2: Preparación de  $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{O}_{2+x}$  ( $a = 0,33$ ,  $b = 0,33$ ), a partir de carbonato de litio como sal de litio (L).**



Se mezclaron 2213,05 g de oxihidróxido de metal mixto coprecipitado esférico (20,6 % Ni, 21,0 % Co, 19,4 % Mn, valor D50 10 µm) con 990,08 g de carbonato de litio (valor D50 5 µm, valor D99 inferior a 40 µm) y la mezcla resultante se estabilizó añadiendo 57,66 g de agua. A partir de aquí, se obtuvieron 3259,0 g de la mezcla (A2) como mezcla de materia prima estabilizada. Posteriormente, 136,0 g de la mezcla (A2) se calcinaron en una versión de laboratorio de un horno rotatorio a 550 °C durante 30 minutos. El caudal de aire se fijó en 294 L(aire)/h kg o 62 L(oxígeno)/h kg, en función de la masa de material usada. Se obtuvieron 99,7 g del producto intermedio (B2). Se determinó que el número de oxidación medio de (B2) era de 2,982, por encima del valor  $4-1,75a-1,75b = 2,845$ . Posteriormente, 87,8 g del intermedio (B2) se calcinaron en un crisol de  $Al_2O_3$  a 675 °C durante una hora y a 900 °C durante seis horas, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 K/min y una altura de vertido de 2,5 cm en el crisol. Se obtuvieron 84,0 g del producto final (C2), que tenía la composición  $Li_{1+x}Ni_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_{2+x}$ . La información sobre el número de oxidación medio, la densidad de apisonamiento, la composición y los datos electroquímicos figuran en los cuadros 2 y 3.

#### 15 Ejemplo comparativo V3: Preparación de $Li_{1+x}Ni_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_{2+x}$ (a = 0,33, b = 0,33), a partir de carbonato de litio como sal de litio (L).

Se preparó la mezcla (A3) de la misma manera que la mezcla (A2) del ejemplo 2. Posteriormente, 136,0 g de la mezcla (A3) se calcinaron en una versión de laboratorio de un horno rotatorio a 350 °C durante 30 minutos. El caudal de aire se fijó en 294 L(aire)/h kg o 62 L(oxígeno)/h kg, en función de la masa de material usada. Se obtuvieron 117,2 g del intermedio (B3). Se determinó que el número de oxidación medio de (B3) era de 2,777, por debajo del valor  $4-1,75a-1,75b = 2,845$ . Posteriormente, 59 g del intermedio (B3) se calcinaron en un crisol de  $Al_2O_3$  a 675 °C durante una hora y a 900 °C durante seis horas, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 3 K/min y una altura de vertido de 2,5 cm en el crisol. Se obtuvieron 48,6 g del producto final (C3), que tenía la composición  $Li_{1+x}Ni_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33}O_{2+x}$ . La información sobre el número de oxidación medio, la densidad de toma, la composición y los datos electroquímicos figuran en los cuadros 2 y 3.

Cuadro 2: Composiciones, números de oxidación promediados y densidades de apisonamiento para el ejemplo 2 y para el ejemplo comparativo V3

Ejemplo	Material	Li (g/100 g)	Ni (g/100 g)	Co (g/100 g)	Mn (g/100 g)	Número de oxidación medio	X	Densidad de apisonamiento (kg/l)
2	A2	5,7	14,3	14,6	13,5	2,4	1,11	1
V3	A3	5,7	14,3	14,6	13,5	2,4	1,11	1
2	B2		18,0	18,4	17,0	2,982	n.b.	1,80
V3	B3		15,0	15,3	14,1	2,777	n.b.	1,23
2	C2	7,7	19,1	19,5	18,0	3,1	1,13	2,68
V3	C3	7,7	19,0	19,4	17,9	3,1	1,13	2,66

Cuadro 3: Datos electroquímicos de los materiales catódicos de los ejemplos 1, 2 y V3

Ejemplo	Material	Capacidad (C/10)	Capacidad (C/5)	Capacidad (6,5 C)
1	C1	145,2	144,2	100,8
2	C2	147,5	144,8	100,5
V3	C3	144,6	142,4	95,1

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de óxidos metálicos mixtos de litio que contengan esencialmente litio, manganeso, cobalto y níquel como átomos metálicos y que presenten una relación estequiométrica de litio con respecto al total de los metales de transición superior a 1, que comprende
  - a) la preparación de una mezcla denominada producto intermedio (B), que contiene esencialmente hidróxidos de metales mixtos que contienen litio e hidróxidos de óxidos de metales mixtos que contienen litio, en la que el manganeso, el cobalto (variable a) y el níquel (variable b) estén contenidos en la proporción (1-a-b):a:b y en la que el número de oxidación medio de todos los iones de manganeso, cobalto y níquel sea al menos  $4-1,75a-1,75b$ , siendo  $0 \leq a \leq 0,5$  y  $0,1 \leq b \leq 0,8$ , mediante un tratamiento térmico, con mezcla continua y en presencia de oxígeno, de una mezcla (A) que contiene al menos un compuesto de metal de transición y al menos una sal de litio (L), en donde la sal de litio (L) no se funde durante el tratamiento térmico, y
  - b) el tratamiento térmico del producto intermedio (B) que tiene lugar sin mezcla y en presencia de oxígeno.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el tratamiento térmico del producto intermedio (B) tiene lugar en un horno de túnel y/o en un horno de cámara.
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento térmico del producto intermedio (B) se lleva a cabo de manera que se introduce una corriente de gas que contiene oxígeno sustancialmente perpendicular o en sentido contrario a una dirección predominante de flujo de material.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento térmico de la mezcla (A) se lleva a cabo en un horno rotatorio y/o en un horno rotatorio de bolas.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, en el que el tratamiento térmico de la mezcla (A) se lleva a cabo de tal manera que se introduce una corriente de gas que contiene oxígeno sustancialmente en la dirección del flujo de material predominante.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la sal de litio (L) es hidróxido de litio.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la sal de litio (L) es carbonato de litio.
8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que se obtiene la mezcla (A), que comprende el secado por atomización de una suspensión que contiene agua, al menos una sal de litio (L) y al menos un compuesto de metal de transición, en donde al menos la sal de litio (L) está completamente disuelta en la suspensión.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que se obtiene la mezcla (A), que comprende la mezcla de al menos una sal de litio (L) con al menos un compuesto de metal de transición para formar una mezcla de partida y la adición posterior de agua a la mezcla de partida así preparada.