

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 990 097**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.05.2015 PCT/IB2015/054062**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.12.2015 WO15189737**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.05.2015 E 15807204 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2024 EP 3155681**

54 Título: **Precusores para materiales catódicos de óxido de metal de transición de litio para baterías recargables**

30 Prioridad:

**12.06.2014 EP 14172071
16.02.2015 EP 15155172**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2024

73 Titular/es:

**UMICORE (50.0%)
Rue du Marais 31
1000 Brussels, BE y
UMICORE KOREA LTD. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**ZHU, LIANG;
DE PALMA, RANDY y
AHN, HYO SUN**

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 990 097 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

Precusores para materiales catódicos de óxido de metal de transición de litio para baterías recargables

5 **Campo técnico y antecedentes**

La invención se refiere a compuestos precursores particulados para fabricar un polvo de óxido (M) de metal de transición de litio utilizable como material de electrodo positivo activo en baterías de iones de litio. Más en particular, los precursores pueden ser compuestos de hidróxido u oxihidróxido que tienen características físicas tales como la densidad compactada, el área superficial específica y el tamaño medio de partícula que están relacionados mediante una fórmula matemática con el contenido de Ni del precursor.

Debido a su alta densidad de energía, las baterías recargables de litio e iones de litio se pueden usar en una variedad de aplicaciones electrónicas portátiles, tales como teléfonos celulares, computadoras portátiles, cámaras digitales y cámaras de video. Las baterías de iones de litio disponibles comercialmente, generalmente consisten en materiales de ánodo a base de grafito y catódico a base de LiCoO₂. Sin embargo, los materiales catódicos a base de LiCoO₂ son caros y típicamente tienen una capacidad relativamente baja de aproximadamente 150 mAh/g.

Las alternativas a los materiales catódicos a base de LiCoO₂ incluyen los materiales catódicos de tipo LNMCO. LNMCO significa óxidos de litio-níquel-manganeso-cobalto. La composición es LiM_{1-x}O₂ donde M = Ni_xCo_yMn_zA_m (que generalmente se conoce como "NMC", siendo A uno o más dopantes). El LNMCO tiene una estructura cristalina en capas similar a la del LiCoO₂ (grupo espacial r-3m). La ventaja de los cátodos LNMCO es el precio mucho más bajo de la materia prima de la composición M en comparación con el Co puro. La adición de Ni aumenta la capacidad de descarga, pero se ve limitada por la disminución de la estabilidad térmica al aumentar el contenido de Ni. Para compensar este problema, se agrega Mn como elemento estabilizador estructural, pero al mismo tiempo se pierde cierta capacidad. Los materiales catódicos típicos incluyen composiciones que tienen una fórmula Li_{1+x}(Ni_{0,51}Mn_{0,29}Co_{0,20})_{1-x}O₂ (por ejemplo x = 0,00-0,03, denominado NMC532), Li_{1+x}(Ni_{0,38}Mn_{0,29}Co_{0,33})_{1-x}O₂ (por ejemplo x = 0,08-0,10, denominado NMC433), Li_{1+x}(Ni_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2})_{1-x}O₂ (x=0,02-0,04, denominado NMC622) o Li_{1+x}(Ni_{0,35}Mn_{0,32}Co_{0,33})_{1-x}O₂ (por ejemplo, x=0,06-0,08, denominado NMC111). El óxido compuesto que contiene litio objetivo se sintetiza generalmente mezclando un (oxi-)hidróxido compuesto de níquel-cobalto-manganeso como material precursor (que tiene la misma composición metálica que tendrá el material catódico final) con un compuesto de litio y se cuece, y las características de la celda se pueden mejorar sustituyendo una parte de níquel, cobalto y manganeso por otros elementos metálicos. Como otros elementos metálicos, se ejemplifican Al, Mg, Zr, Ti, Sn y Fe. La cantidad sustitutiva adecuada es del 0,1 al 10 % de la cantidad total de los átomos de níquel, cobalto y manganeso.

Generalmente, para la producción de materiales catódicos con composiciones complejas, se usan precursores especiales tales como hidróxidos de metales de transición mixtos. La razón es que el Li-M-O₂ de alto rendimiento necesita cationes de metales de transición bien mezclados. Para lograr esto sin «sobresinterización» (sinterización a alta temperatura durante un período más largo junto con un precursor de litio, típicamente Li₂CO₃ o LiOH), los precursores catódicos deben contener el metal de transición en una forma bien mezclada (a nivel atómico), tal como se proporciona en los hidróxidos, carbonatos, etc. Los hidróxidos o carbonatos mixtos se preparan normalmente mediante reacciones de precipitación. La precipitación de hidróxidos mixtos (por ejemplo, la precipitación de un flujo de NaOH con un flujo de M-SO₄ a pH controlado) o carbonatos mixtos (por ejemplo, la precipitación de un flujo de Na₂CO₃ con un flujo de M-SO₄) permite obtener precursores de morfología adecuada.

Según el documento US-7.384.706, por ejemplo, se proporcionan partículas de oxihidróxido compuesto de níquel-cobalto-manganeso, formadas precipitando un hidróxido compuesto de níquel-cobalto-manganeso. Para la precipitación, una solución acuosa de una sal de níquel-cobalto-manganeso, una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino y un donante de iones de amonio se suministran continua o intermitentemente a un sistema de reacción, a una temperatura entre 30 y 70 °C, y manteniendo el pH a un valor sustancialmente constante dentro de un intervalo entre 10 y 13; y haciendo que un oxidante actúe sobre el hidróxido compuesto. Los precursores obtenidos típicamente tienen un tamaño medio de partícula D50 de 3 a 15 μm, una densidad de prensado de más de 2/cm³ y un área superficial específica (valor BET) de 4 a 30 m²/g. A partir de esta patente, y también del documento US-7.585.435, destinada a suministrar hidróxido de níquel coprecipitado de cobalto y manganeso de alta densidad, se puede entender que los procesos para fabricar precursores de (oxi-)hidróxido de metales de transición son relativamente versátiles y capaces de proporcionar valores específicos para características físicas tales como el área de superficie específica (BET), la densidad de compactación y la distribución del tamaño de partícula, ajustando los procesos de precipitación.

Para caracterizar una celda de litio secundaria, uno de los parámetros más importantes, además de la capacidad de descarga, es la capacidad irreversible, que es responsable de la disminución de la capacidad durante el ciclo. Los óxidos de metales de transición estratificados con exceso de litio Li_{1+x}M_{1-x}O₂ frecuentemente tienen una enorme pérdida de capacidad irreversible asociada con la pérdida de oxígeno y litio de la estructura huésped del óxido estratificado al final del primer proceso de carga. Aunque la pérdida de capacidad irreversible se puede reducir significativamente recubriendo con materiales aislantes (p. ej., Al₂O₃ o MgO), la gran área superficial asociada con los óxidos estratificados de litio nanoestructurados podría tener una reactividad superficial tan alta como para inducir reacciones secundarias entre los electrodos y el electrolito. Esto podría conducir a la desestabilización de los

materiales activos y a un aumento en la impedancia de la pasivación. Por lo tanto, la seguridad de los electrolitos es motivo de gran preocupación y hay que encontrar formas de eliminar las reacciones secundarias y reducir la capacidad irreversible Q_{irr} . Como describen Lu y Dahn en "Layered $Li[Ni_xCo_{1-x}Mn_x]O_2$ Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (12) A200-A203 (2001), para $x = 1/4$ y $3/8$, cuando se realiza un ciclo entre 2,5 y 4,4 V a una corriente de 40 mA/g, una pérdida de capacidad irreversible del 12 % es bastante aceptable.

En patentes como la US-8.268.198 se ha establecido la relación entre la composición química del compuesto precursor (es decir, el contenido de sulfato) y la capacidad irreversible del material catódico de óxido de metal de transición de litio. Aún no se ha proporcionado una relación directa entre las características físicas del precursor y la capacidad irreversible del material catódico de óxido de metal de transición de litio, en donde también se tenga en cuenta el contenido de Ni del material.

La presente invención tiene como objetivo proporcionar precursores mejorados de materiales catódicos de metales de transición de litio para electrodos positivos que tengan un contenido de Ni intermedio a alto, elaborados mediante un proceso económico y que tengan una capacidad Q_{irr} irreversible reducida al ciclar la batería secundaria.

Resumen

Visto desde un primer aspecto, la invención puede proporcionar un compuesto precursor particulado para fabricar un polvo de óxido (M) de metal de transición de litio utilizable como material de electrodo positivo activo en baterías de iones de litio, en donde (M) es $Ni_xMn_yCo_zA_v$, siendo A un dopante, en donde $0,20 \leq y \leq 0,33$ y $0,20 \leq z \leq 0,33$, $v \leq 0,05$ y $x+y+z+v=1$, teniendo el precursor un área superficial específica PBET en m^2/g , una densidad compactada PTD en g/cm^3 , un tamaño medio de partícula PD50 en μm , y en donde

$$\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} \geq \frac{0,021}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466} \quad (1)$$

el compuesto precursor tiene uno de los siguientes, dependiendo del contenido de Ni:

- $0,33 \leq x \leq 0,35$, $2,5 \leq PD50 \leq 3,5$, $0,90 \leq PTD < 1,30$ y $20 < PBET < 40$,
- $0,35 < x \leq 0,45$, $2,5 \leq PD50 \leq 3,5$, $1,30 < PTD < 1,45$ y $12 < PBET < 20$, o
- $0,45 < x \leq 0,55$, $5,0 \leq PD50 \leq 9,0$, $1,25 < PTD < 1,45$ y $15 < PBET < 25$.

En una modalidad,

$$\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} \geq \frac{0,041}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466} \quad (2).$$

el contenido de Ni x del precursor es idéntico al contenido de Ni del polvo de óxido (M) de metal de transición de litio. La densidad de compactación o compactada se mide según la norma ASTM B527. El compuesto precursor puede tener una composición en donde $v=0$, $0,33 \leq x \leq 0,60$, $0,20 \leq y \leq 0,33$ y $0,20 \leq z \leq 0,33$, y $x+y+z=1$. En una modalidad, la densidad compactada PTD es inferior a $2 g/cm^3$. No se indica una densidad compactada inferior a $0,5 g/cm^3$. Dado que los valores del PBET usualmente están entre 3 y $40 m^2/g$, para el PTD entre 0,5 y $3 g/cm^3$ y para el PD50 entre 2

y $20 \mu m$, se deduce que se puede calcular un límite superior para $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$. En diferentes realizaciones de la invención, A es uno o más de los elementos del grupo que consiste en Al, Ga, B, Ti, Mg, W, Zr, Cr y V.

Un dopante, también llamado agente dopante, es un elemento de impureza traza que se inserta en una sustancia (en concentraciones muy bajas) para alterar las propiedades eléctricas o las propiedades ópticas de la sustancia.

El precursor puede ser un compuesto de hidróxido M-OH o un compuesto de oxihidróxido M-OOH. Se pueden obtener mediante los procesos de precipitación descritos en la técnica anterior, seleccionando parámetros tales como la concentración de las sales de NMC en la solución de precipitación frente al compuesto de hidróxido, el tiempo de residencia, la temperatura de precipitación, etc., cuyo objeto está fuera de esta invención. Los precursores de (oxi)hidróxido generalmente están exentos de litio, ya que tienen que reaccionar con un precursor de litio durante la sinterización para obtener el polvo final de óxido de metal de transición de litio.

Está claro que se pueden proporcionar otras realizaciones del producto según la invención combinando las características que están cubiertas por las diferentes realizaciones del producto descritas anteriormente.

Vista desde un segundo aspecto, la invención puede proporcionar el uso del compuesto precursor descrito anteriormente en la fabricación de un polvo de óxido (M) de metal de transición de litio utilizable como material de electrodo positivo activo en baterías de iones de litio.

5 Vista desde un tercer, cuarto y quinto aspecto, la invención puede proporcionar un polvo de óxido de metal de litio fabricado a partir de los compuestos precursores según la invención, un material catódico que comprende el polvo de óxido de metal de litio y una batería que comprende ese material catódico. El polvo de óxido de metal de litio se puede obtener co-cociendo los compuestos precursores según la invención con un precursor de litio, tal como Li_2CO_3 , a una temperatura superior a 800 °C en el aire, durante al menos 2 horas.

10 Debe mencionarse aquí que en el documento US-7.585.435 se describe un hidróxido de níquel coprecipitado con cobalto-manganeso de alta densidad $(\text{Ni}_{(1-x-y)}\text{Co}_x\text{Mn}_y)(\text{OH})_2$, en donde $1/10 \leq x \leq 1/3$ y $1/20 \leq y \leq 1/3$; y en donde dichas partículas tienen una densidad de compactación de 1,5 g/cc o mayor, una BET de 8-20 m^2/g y un tamaño medio de partícula en el intervalo de 5-20 μm . Sin embargo, la densidad de compactación se determina compactando 200 veces. Según la norma ASTM B527, se debe aplicar una frecuencia de compactación de 100 a 300 compactaciones/min hasta que el volumen del polvo extraído no disminuya más. Para medir la precisión de las mediciones de la densidad de compactación en el documento US-7.585.435, se llevó a cabo un experimento con un (oxi-)hidróxido de níquel-manganeso-cobalto coprecipitado con $x = y = 0,2$, para estudiar el número de compactaciones frente a la densidad de compactación. Los resultados se proporcionan en la Tabla 1.

20 Tabla 1. Densidad de compactación frente al número de compactaciones para el precursor NMC 622

	200 compactaciones	1000 compactaciones	5000 compactaciones
Densidad de compactación	1,59 g/cc	1,78 g/cc	1,81 g/cc

25 El experimento indica que se alcanza una densidad de compactación constante después de al menos 1000 compactaciones para el tipo de material de esta invención. De ello se deduce que los datos facilitados en el documento US-7.585.435 son inexactos.

30 La enseñanza del documento US-7.585.435 es que para desarrollar hidróxido de níquel de alta densidad con un alto contenido de cobalto y manganeso que muestre una alta tasa de utilización estable a altas temperaturas y un bajo deterioro del ciclo, es necesario tener una densidad de compactación de 1,5 g/cc o superior (que, en vista de los experimentos anteriores, debería ser de aproximadamente de 2 g/cc o más según la norma de medición ASTM B527 utilizada en esta invención) para un polvo de un tamaño medio de partícula de al menos 5 μm . Por lo tanto, el documento US-7.585.435 quiere proporcionar partículas con un tamaño medio de partícula grande ($>5 \mu\text{m}$) y una densidad de compactación grande de $\geq 2 \text{ g/cc}$ (como se mediría mediante la norma ASTM B527), como indican los ejemplos.

35 En el documento DE-10-2007-049108, también publicado como US-2010-310869, se describe un compuesto en polvo de fórmula $\text{Ni}_a\text{M}_b\text{O}_x(\text{OH})_y$, en donde M representa Co y al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Fe, Zn, Al, Sr, Mg, o Ca y mezclas de los mismos, o M representa Co, Mn y Fe, en donde $0,6 \leq a < 1,0$, $0 < b \leq 0,4$, $0 < x \leq 0,60$, $1,4 \leq y < 2$, en donde el compuesto en polvo tiene un valor de distribución de tamaño de partícula d_{50} , medido según ASTM B 822, de $< 5 \mu\text{m}$, y en donde una relación entre la densidad de compactación, medida según ASTM B 527, y el valor de distribución de tamaño de partícula d_{50} es de al menos $0,4 \text{ g/cm}^3 \mu\text{m}$. De ello se deduce que la densidad de compactación para partículas con una d_{50} de 4,99 μm es de al menos 2 g/cm^3 , y para partículas con, p. ej., una d_{50} de 4 μm , la densidad de compactación puede ser menor: al menos $1,6 \text{ g/cm}^3$.

45 La enseñanza del documento DE10-2007-049108 es que los polvos precursores catódicos de hidróxido de níquel de alta densidad con al menos un 60 % en moles de Ni deben tener un tamaño medio de partícula inferior a 5 μm y una densidad de compactación $> 2 \text{ g/cm}^3$ para permitir obtener altos niveles de densidad de energía volumétrica a una alta densidad de potencia volumétrica simultánea en una batería secundaria. La tabla 2 muestra ejemplos donde la densidad de compactación es de al menos $2,17 \text{ g/cm}^3$. De ello se deduce que esta enseñanza es contradictoria con la enseñanza del documento US-7.585.435, ya que para el único intervalo de superposición, donde el contenido de Ni es exactamente del 60 % en moles, el tamaño medio de partícula debe ser de 5 μm o más en el documento US'435, e inferior a 5 μm en el DE'108. Ninguno de los documentos US'435 y DE'108 sugiere, como en la presente invención, que una relación entre el BET, la densidad de compactación y el d_{50} , que depende además del contenido de Ni del precursor, permita obtener una capacidad irreversible más baja en la batería secundaria. En esa relación, para una BET determinada del polvo precursor, cuando el tamaño medio de partícula aumenta, la densidad de compactación debería disminuir, y viceversa, mientras que en la técnica anterior citada, cuando el tamaño medio de partícula aumenta, la densidad de compactación también debe aumentar. De este modo, es posible obtener polvos catódicos muy eficaces partiendo de precursores que tienen una densidad de compactación baja, incluso inferior a 2 g/cc , cuando la combinación con el contenido de Ni, BET y d_{50} es según la invención.

Descripción detallada

En esta invención, se alcanza un límite superior para la capacidad irreversible inferior al 10 % o incluso inferior al 8 % para los materiales catódicos fabricados con los compuestos precursores de acuerdo con la invención, cuando se realiza un ciclo en un intervalo de ventana metálica de 4,3 ~ 3,0 V/Li en una celda tipo moneda estándar de tipo 2325.

- 5 Dado que el contenido de Ni del precursor es igual al contenido de Ni del polvo catódico de óxido de metal de litio final, ambos contenidos de Ni pueden intercambiarse en las ecuaciones (1) y (2) anteriores.

Descripción general de los datos experimentales

- 10 a) Área de superficie específica del precursor de PBET

El área de superficie específica se mide con el método Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando un Micromeritics Tristar 3000. Se secan primero 2g de muestra de polvo precursor en un horno a 120 °C durante 2 horas, seguido de una purga con N₂. Después, el polvo se desgasifica a vacío a 120 °C durante 1 hora antes de la medición, para eliminar las especies adsorbidas. No se recomienda una temperatura de secado más alta en las mediciones de BET de precursores, ya que un precursor puede oxidarse a una temperatura relativamente alta, lo que podría provocar grietas o agujeros de tamaño nanométrico, lo que llevaría a un BET irrealmente alto.

- 20 b) Densidad compactada del precursor de PTD

La medición de la densidad compactada (PTD) del precursor en esta invención se lleva a cabo compactando mecánicamente un cilindro de medición graduado (100 ml) que contiene la muestra de precursor (que tiene una masa W , de aproximadamente 60 a 120 g). Después de observar el volumen de polvo inicial, el cilindro de medición se compacta mecánicamente 5000 veces según el método de ensayo estándar ASTM B527, de modo que no se observe ningún cambio adicional de volumen (V en cm³) o masa (W). El PTD se calcula como $PTD = W/V$. La medición del PTD se lleva a cabo en un instrumento ERWEKA®.

- c) Tamaño de partícula del precursor PD50

30 El tamaño medio de partícula (PD50) del compuesto precursor se obtiene preferiblemente mediante un método de medición de la distribución del tamaño de partículas con láser. En esta descripción, la distribución del tamaño de partícula del láser se mide usando un accesorio de dispersión húmeda Malvern Mastersizer 2000 con Hydro 2000MU, después de dispersar el polvo en un medio acuoso. Para mejorar la dispersión del polvo en el medio acuoso, se aplica suficiente irradiación ultrasónica, típicamente 1 minuto para un desplazamiento ultrasónico de 12, y se agita, y se introduce un surfactante apropiado.

- d) Preparación del material catódico

40 En esta invención, para evaluar el comportamiento electroquímico en una celda tipo moneda, se han preparado materiales catódicos a partir de los compuestos precursores según la invención, mediante el uso de sinterización convencional a alta temperatura. El Li₂CO₃ (Chemetall) o LiOH (SQM) se mezclan en seco con el compuesto precursor en una cierta relación molar de Li:M usando un Henschel Mixer® durante 30 minutos. La mezcla se hace reaccionar a una temperatura determinada durante 10 horas al aire, utilizando un equipo a escala piloto. La relación de mezcla molar de Li:M y la temperatura de sinterización son estándar, pero diferentes para los precursores con diferente contenido de Ni, que se especificará en cada ejemplo individual. Después de la cocción, la tarta sinterizada se tritura, se clasifica y se tamiza para obtener un polvo no aglomerado con un tamaño medio de partícula D50 similar al del precursor correspondiente.

- e) Evaluación de las propiedades electroquímicas en celdas tipo monedas

50 Los electrodos se preparan de la siguiente manera: aproximadamente el 27,27 % en peso de material catódico activo, el 1,52 % en peso de polímero de fluoruro de polivinilideno (polímero KF L n.º9305, Kureha America Inc.), el 1,52 % en peso de negro de carbón conductor (Super P®, Erachem Comilog Inc.) y el 69,70 % en peso de N-metil-2-pirrolidona (NMP) (de Sigma-Aldrich) son íntimos mezclados de forma homogénea por medio de homogeneizadores de alta velocidad. La suspensión se extiende después en una capa delgada (normalmente de 100 micrómetros de espesor) sobre una lámina de aluminio mediante un método de fundición con cinta. Después de evaporar el disolvente NMP a 120 °C durante 3 horas, la película fundida se procesa a través de dos rodillos que giran constantemente con un espacio de 40 micrómetros. Los electrodos se perforan de la película utilizando una troqueladora circular que mide 14 mm de diámetro. Los electrodos se secan después durante la noche a 90 °C. Los electrodos se pesan posteriormente para determinar la carga de material activo. Típicamente, los electrodos contienen un 90 % en peso de materiales activos con un peso de carga de materiales activos de aproximadamente 17 mg (~11 mg/cm²). Después, los electrodos se colocan en una caja de guantes llena de argón y se ensamblan dentro de un cuerpo de celdas tipo monedas del tipo 2325. El ánodo es una lámina de litio que tiene un grosor de 500 micrómetros (origen: Hosen); el separador es una película de polietileno microporoso Tonen 20MMS. La celda tipo monedas se llena con una solución 1M de LiPF₆ disuelta en una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo en una proporción de volumen de 1:2 (origen: Techno Semichem Co.).

Cada celda se cicla a 25 °C utilizando estaciones cicladoras galvanostáticas Toscat-3100 controladas por computadora (de Toyo) a diferentes velocidades en el intervalo de ventanas metálicas de 4,3~3,0 V/Li. La capacidad de carga inicial CQ1 y la capacidad de descarga DQ1 se miden en modo de corriente constante (CC). La capacidad irreversible Q_{irr} se expresa en % como:

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

La invención se ilustra además con los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1~6:

Estos ejemplos contienen compuestos precursores de NMC111 con diferentes tamaños de partículas, diferentes BET y diferentes densidades de compactación, como se muestra en la tabla 2. Cada compuesto precursor se mezcla con Li₂CO₃ en una relación molar Li:M de 1,10 y se cuece a 930 °C durante 10 horas utilizando un equipo a escala piloto. La tarta sinterizada se tritura después y se clasifica para obtener un polvo no aglomerado con un tamaño medio de partícula D50 similar al del precursor correspondiente. Los compuestos precursores de los ejemplos 1~3 tienen un

$$\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} \text{ superior al } \frac{0,041}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466} \quad (x = 0,35)$$

y los materiales catódicos fabricados a partir de estos compuestos precursores muestran un Q_{irr} inferior al 8 %, lo que es muy bueno. Por el contrario, los compuestos

precursores de los ejemplos 5 y 6 tienen una $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ inferior al $\frac{0,041}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466}$, e incluso inferior al $\frac{0,021}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466}$, y los materiales catódicos elaborados a partir de estos dos precursores tienen una Q_{irr} superior al

10 %, lo que no es bueno. El compuesto precursor del ejemplo 4 tiene un $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ inferior al $\frac{0,041}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466}$ pero superior al $\frac{0,021}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466}$. El Q_{irr} del material catódico está entre el 8 % y el 10 %. Conclusión: Se desean, más

preferentemente, compuestos precursores del NMC111 con $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} > \frac{0,021}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466}$

$$\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} > \frac{0,041}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466}$$

Ejemplo 7~13:

Estos ejemplos contienen compuestos precursores de NMC433 con diferentes tamaños de partículas, diferentes BET y diferentes densidades de compactación, como se muestra en la Tabla 3. Cada compuesto precursor se mezcla con Li₂CO₃ en una relación molar Li:M de 1,08 y se cuece a 910 °C durante 10 horas utilizando un equipo a escala piloto. La tarta sinterizada se tritura después y se clasifica para obtener un polvo no aglomerado con un tamaño medio de partícula D50 similar al del precursor correspondiente. Los compuestos precursores de los ejemplos 7 y 8 tienen un

$$\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} \text{ superior a } \frac{0,041}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466} \quad (x = 0,38) \text{ y los materiales catódicos elaborados a partir de estos precursores}$$

muestran un Q_{irr} inferior al 8 %. Los compuestos precursores de los ejemplos 12 y 13 tienen un $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ inferior al $\frac{0,021}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466}$, y sus materiales catódicos correspondientes tienen un Q_{irr} > 10 %. Los compuestos precursores

de los ejemplos 9~11 tienen un $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50}$ valor entre $\frac{0,041}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466}$ y $\frac{0,021}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466}$. Todos sus Q_{irr} están entre el 8 % y el 10 %. Por lo tanto, se desean precursores de NMC433 con $\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} > \frac{0,021}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466}$ y más

$$\text{preferiblemente } \frac{PBET}{PTD \cdot PD50} > \frac{0,041}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466}$$

Ejemplo 14~17:

Estos ejemplos contienen compuestos precursores de NMC532 con diferentes tamaños de partículas, diferente BET y diferente densidad de compactación, como se muestra en la Tabla 4. Cada compuesto precursor se mezcla con Li₂CO₃ en una relación molar Li:M de 1,02 y se cuece a 920 °C durante 10 horas utilizando un equipo a escala piloto.

La tarta sinterizada se tritura después y se clasifica para obtener un polvo no aglomerado con un tamaño medio de partícula D50 similar al del precursor correspondiente. Como se muestra en la Tabla 4, el $\frac{PBET}{PTD*PD50}$ valor del precursor

del ejemplo 14 es superior a $\frac{0,041}{(0,1566*x)-0,0466}$ ($x = 0,51$), lo que corresponde a un Qirr de sus materiales catódicos inferior al 8 %. Los $\frac{PBET}{PTD*PD50}$ valores de los ejemplos precursores 16 y 17 son inferiores a $\frac{0,021}{(0,1566*x)-0,0466}$, lo que

5 corresponde a un Qirr de sus materiales catódicos superior al 10 %. El ejemplo 15 tiene un $\frac{PBET}{PTD*PD50}$ valor entre $\frac{0,041}{(0,1566*x)-0,0466}$ y $\frac{0,021}{(0,1566*x)-0,0466}$ y un Qirr entre el 8 % y el 10 %. Por lo tanto, se desean precursores de NMC532 con $\frac{PBET}{PTD*PD50} > \frac{0,021}{(0,1566*x)-0,0466}$ más preferentemente $\frac{PBET}{PTD*PD50} > \frac{0,041}{(0,1566*x)-0,0466}$.

Ejemplo 18, 19:

10 Estos dos ejemplos demuestran que la presente invención también se aplica al NMC622. Los compuestos precursores se mezclan bien con LiOH en una relación de mezcla Li:M de 1,02~1,04 (véase la Tabla 4). La mezcla se hace reaccionar a una temperatura de 880 °C durante 10 horas usando un equipo a escala piloto. La tarta sinterizada se tritura después y se clasifica para obtener un polvo no aglomerado con un tamaño medio de partícula D50 similar al

15 del precursor correspondiente. El ejemplo 18 muestra $\frac{PBET}{PTD*PD50}$ un valor entre $\frac{0,021}{(0,1566*x)-0,0466}$ y $\frac{0,041}{(0,1566*x)-0,0466}$ y Qirr entre el 8 % y el 10 %. El ejemplo 19 muestra $\frac{PBET}{PTD*PD50}$ un valor inferior al $\frac{0,021}{(0,1566*x)-0,0466}$ y un Qirr superior al 10 %. Ambos se ajustan muy bien a nuestra fórmula.

20 Todos los compuestos precursores usados en la presente invención Umicore se producen en masa como hidróxido u oxihidróxido de metal. Como se ha visto en los ejemplos anteriores, los precursores NMC111 y NMC433 con bajo % de Ni tienen un amplio intervalo de PBET y PTD con PD50 fijo, mientras que los precursores de NMC532 con alto % de Ni, especialmente NMC622, tienen un intervalo bastante estrecho de PBET y PTD. Parece más difícil tener un precursor de PBET alto o de PTD bajo en NMC con alto contenido de Ni que en NMC con bajo contenido de Ni. También es normal que cuanto mayor sea el contenido de Ni, más difícil será lograr un Qirr bajo. Por lo tanto, se

25 desean compuestos precursores de NMC622 $\frac{PBET}{PTD*PD50} > \frac{0,021}{(0,1566*x)-0,0466}$ satisfactorios, más preferiblemente. $\frac{PBET}{PTD*PD50} > \frac{0,041}{(0,1566*x)-0,0466}$

Ejemplo 20, 21:

30 Generalmente, los dopantes no tienen necesariamente un fuerte impacto en el Qirr del material catódico, especialmente cuando la cantidad de dopaje es pequeña. Estos dos ejemplos demuestran que la presente invención también se aplica a los NMC111 y NMC433 dopados con circonio al 1 % en moles. Los compuestos precursores se mezclan bien con ZrOz de tamaño nanométrico (Evonik, Alemania) durante 10 minutos y después se mezclan con Li₂CO₃ en una proporción de mezcla Li:M de 1,08 o 1,10 (véase la Tabla 5). Las partículas de ZrOz se encuentran en

35 fases tetragonales y monoclinicas, y tienen un tamaño medio de partícula primaria de 12 nm y una BET de 60 ± 15 m²/g. La mezcla se hace reaccionar a una temperatura de 910 o 930 °C durante 10 horas usando un equipo a escala piloto. La tarta sinterizada se tritura después y se clasifica para obtener un polvo no aglomerado con un tamaño medio de partícula D50 similar al del precursor correspondiente. Ambos precursores de la NMC satisfacen con $\frac{PBET}{PTD*PD50} > \frac{0,021}{(0,1566*x)-0,0466}$ y los Qirr de los cátodos son inferiores al 8 %. Por lo tanto, para los materiales

40 catódicos con dopantes, se desean $\frac{PBET}{PTD*PD50} > \frac{0,021}{(0,1566*x)-0,0466}$ precursores, más preferiblemente. $\frac{PBET}{PTD*PD50} > \frac{0,041}{(0,1566*x)-0,0466}$

Tabla 2. Propiedades de los compuestos precursores del NMC111, condiciones de cocción y capacidad irreversible de la celda tipo moneda

45

Ejemplos	Precursor Ni/Mn/Co	PD50 (µm)	PBET (m ² /g)	PTD (g/cm ³)	Fuente de litio	Proporción de mezcla	Cocción T/°C	$\frac{PBET}{PTD * PD50}$	$\frac{0,041}{0,1566 * x - 0,0466}$	$\frac{0,021}{0,1566 * x - 0,0466}$	Celda tipo moneda Qirr
Ex1	35/32/33	3,06	26,25	1,01	Li ₂ CO ₃	1,10	930	8,49	4,99	2,56	6,5 %
Ex2	35/32/33	3,01	19,85	1,27	Li ₂ CO ₃	1,10	930	5,19	4,99	2,56	7,7 %
EX3	35/32/33	2,50	17,22	0,90	Li ₂ CO ₃	1,10	930	7,5	4,99	2,56	7,9 %
EX4	35/32/33	3,30	20,19	1,32	Li ₂ CO ₃	1,10	930	4,63	4,99	2,56	9,0 %
EX5	35/32/33	6,62	6,95	1,80	Li ₂ CO ₃	1,10	930	0,58	4,99	2,56	11,7 %
EX6	35/32/33	10,43	5,42	2,19	Li ₂ CO ₃	1,10	930	0,24	4,99	2,56	12,2 %

Tabla 3. Propiedades de los compuestos precursores del NMC433, condiciones de cocción y capacidad irreversible de la celda tipo moneda

Ejemplos	Precursor Ni/Mn/Co	PD50 (µm)	PBET (m ² /g)	PTD (g/cm ³)	Fuente de litio	Proporción de mezcla	Cocción T/°C	$\frac{PBET}{PTD * PD50}$	$\frac{0,041}{0,1566 * x - 0,0466}$	$\frac{0,021}{0,1566 * x - 0,0466}$	Celda tipo moneda Qirr
Ex7	38/29/33	3,29	19,34	1,37	Li ₂ CO ₃	1,08	910	4,29	3,18	1,63	5,9 %
EX8	38/29/33	3,36	17,42	1,31	Li ₂ CO ₃	1,08	910	3,96	3,18	1,63	6,2 %
EX9	38/29/33	4,92	12,25	1,32	Li ₂ CO ₃	1,08	910	1,89	3,18	1,63	8,5 %
EX10	38/29/33	4,68	11,03	1,20	Li ₂ CO ₃	1,08	910	1,96	3,18	1,63	9,0 %
EX11	38/29/33	4,75	10,55	0,89	Li ₂ CO ₃	1,08	910	2,50	3,18	1,63	8,8 %
EX12	38/29/33	7,64	8,34	1,82	Li ₂ CO ₃	1,08	910	0,60	3,18	1,63	11,0 %
EX13	38/29/33	12,53	4,22	2,31	Li ₂ CO ₃	1,08	910	0,15	3,18	1,63	12,1 %

5

Tabla 4. Propiedades de los compuestos precursores NMC532 y NMC622, condiciones de cocción y capacidad irreversible de la celda tipo moneda

Ejemplos	Precursor Ni/Mn/Co	PD50 (µm)	PBET (m ² /g)	PTD (g/cm ³)	Fuente de litio	Proporción de mezcla	Cocción T/°C	$\frac{PBET}{PTD * PD50}$	$\frac{0,041}{0,1566 * x - 0,0466}$	$\frac{0,021}{0,1566 * x - 0,0466}$	Celda tipo moneda Qirr
Ex14	51/29/20	7,46	15,97	1,31	Li ₂ CO ₃	1,02	920	1,63	1,23	0,63	6,7 %
EX15	51/29/20	6,56	10,45	1,73	Li ₂ CO ₃	1,02	920	0,92	1,23	0,63	9,4 %
EX16	51/29/20	12,97	4,47	2,39	Li ₂ CO ₃	1,02	920	0,14	1,23	0,63	12,1 %
EX17	51/29/20	10,63	4,70	2,29	Li ₂ CO ₃	1,02	920	0,19	1,23	0,63	11,0 %
EX18	60/20/20	4,55	5,66	1,99	LiOH	1,04	880	0,63	0,87	0,44	9,7 %
EX19	60/20/20	12,77	4,54	2,42	LiOH	1,02	880	0,15	0,87	0,44	10,7 %

10 Tabla 5. Propiedades de los compuestos precursores, condiciones de cocción y capacidad irreversible de la celda tipo moneda para los NMC111 y NMC433 dopados con Zr

Ejemplos	Precursor Ni/Mn/Co	PD50 (µm)	PBET (m ² /g)	PTD (g/cm ³)	Fuente de litio	Proporción de mezcla	Cocción T/°C	$\frac{PBET}{PTD * PD50}$	$\frac{0,021}{0,1566 * x - 0,0466}$	$\frac{0,041}{0,1566 * x - 0,0466}$	Celda tipo moneda Qirr
Ex20	35/32/33	3,20	21,10	1,23	Li ₂ CO ₃	1,10	920	5,36	4,99	2,56	7,3 %
EX21	38/29/33	3,33	14,01	1,28	Li ₂ CO ₃	1,08	920	3,29	3,18	1,63	7,9 %

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto precursor particulado para fabricar un polvo de óxido M de metal de transición de litio utilizable como material de electrodo positivo activo en baterías de iones de litio, en donde M es Ni_xMn_yCo_zA_v, A, siendo un dopante, en donde

0,20 ≤ y ≤ 0,33, y 0,20 ≤ z ≤ 0,33, v ≤ 0,05, y x+y+z+v=1, teniendo el precursor un área superficial específica PBET en m²/g, una densidad compactada PTD en g/cm³, un tamaño medio de partícula PD50 en μm, y

en donde
$$\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} \geq \frac{0,021}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466}$$
, en donde 0,33 ≤ x ≤ 0,35 y

2,5 ≤ PD50 ≤ 3,5 y 0,90 ≤ PTD < 1,30 y 20 < PBET < 40, o en donde 0,35 < x ≤ 0,45 y 2,5 ≤ PD50 ≤ 3,5 y 1,30 < PTD < 1,45 y 12 < PBET < 20, o en donde 0,45 < x ≤ 0,55 y 5,0 ≤ PD50 ≤ 9,0 y 1,25 < PTD < 1,45 y 15 < PBET < 25.

2. El compuesto precursor de la reivindicación 1, en donde
$$\frac{PBET}{PTD \cdot PD50} \geq \frac{0,041}{(0,1566 \cdot x) - 0,0466}$$
.

3. El compuesto precursor de la reivindicación 1 o 2, en donde v=0, teniendo el compuesto un PTD < 2 g/cm³.

4. El compuesto precursor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el precursor es un compuesto de hidróxido M-OH o de oxihidróxido M-OOH.

5. Uso del compuesto precursor según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en la fabricación de un polvo de óxido M de metal de transición de litio utilizable como material de electrodo positivo activo en baterías de iones de litio.