

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 984 977**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00	(2006.01)
H01M 4/525	(2010.01)
H01M 4/131	(2010.01)
H01M 4/1391	(2010.01)
H01M 4/36	(2006.01)
H01M 4/505	(2010.01)
H01M 4/62	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.05.2021 PCT/EP2021/061636**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.11.2021 WO21228614**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2021 E 21722250 (4)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.05.2024 EP 4149889**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de partículas de (oxi)hidróxido y material activo para electrodos fabricado a partir de las mismas**

30 Prioridad:

15.05.2020 EP 20174875

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERGNER, BENJAMIN JOHANNES HERBERT y
BERK, RAFAEL BENJAMIN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 984 977 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de partículas de (oxi)hidróxido y material activo para electrodos fabricado a partir de las mismas

5 La presente invención se dirige a un proceso para fabricar un (oxi)hidróxido particulado de TM en el que TM comprende níquel en el que dicho proceso comprende las etapas de:

(a) Proporcionar una solución acuosa (α) o dos soluciones de composición diferente (α -b) y (α -d) que contengan cada una sales solubles en agua de Ni y de al menos un metal de transición seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos otro metal seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, y una solución acuosa (β) que contenga un hidróxido de metal alcalino y, opcionalmente, una solución acuosa (γ) que contenga amoníaco,

10 (b) combinar una solución (α) -o solución (α -b)- y una solución (β) y, en su caso, una solución (γ) a un valor de pH comprendido entre 12,1 y 13,0, para de este modo crear partículas sólidas de hidróxido que contienen níquel,

(c) seguir combinando las soluciones (α) -o (α -b)- y (β) y, en su caso, (γ) a un valor de pH en el intervalo de 9,0 a 12,1 y en cualquier caso inferior al valor de pH de la etapa b),

15 (d) añadir una solución (α) -o una solución (α -d)- y una solución (β) y, en su caso, una solución (γ) a un valor de pH comprendido entre 12,1 y 12,7 y, en cualquier caso, superior al valor de pH de la etapa c),

(e) seguir combinando dichas soluciones (α) -o (α -d)- y (β) y, en su caso, (γ) a un valor de pH en el intervalo de 9,0 a 12,1 y en cualquier caso inferior al valor de pH de la etapa d),

20 en la que la etapa d) tiene una duración comprendida entre temperatura ambiente-0,01 y temperatura ambiente 0,15 y en la que temperatura ambiente es el tiempo de residencia medio del reactor en el que se llevan a cabo las etapas b) a e).

Además, la presente invención está dirigida a materiales activos de electrodos y a su uso.

25 Actualmente se utilizan óxidos de metales de transición litiados como materiales activos para electrodos en baterías de iones de litio. En los últimos años se ha llevado a cabo un extenso trabajo de investigación y desarrollo para mejorar propiedades tales como la densidad de carga, la energía específica, pero también otras propiedades tales como el ciclo de vida reducido y la pérdida de capacidad que pueden afectar negativamente la vida útil o la aplicabilidad de una batería de iones de litio. Se han llevado a cabo esfuerzos adicionales para mejorar los procedimientos de fabricación.

30 En un proceso típico para fabricar materiales catódicos para baterías de iones de litio, primero se forma el llamado precursor por medio de la coprecipitación de los metales de transición tales como carbonatos, óxidos o preferentemente como hidróxidos que pueden ser básicos o no, por ejemplo oxihidróxidos. A continuación, el precursor se mezcla con una fuente de litio tal como, entre otros, LiOH, Li₂O o Li₂CO₃ y se calcina (cuece) a altas temperaturas. La(s) sal(es) de litio se puede(n) emplear como hidrato(s) o en forma deshidratada. La calcinación (o cocción) generalmente también denominada tratamiento térmico o tratamiento térmico del precursor - se lleva a cabo normalmente a temperaturas comprendidas en el intervalo de 600 a 1.000 °C. Durante el tratamiento térmico se produce una reacción en estado sólido y se forma el material activo del electrodo. El tratamiento térmico se lleva a cabo en la zona de calentamiento de un horno.

35 Una clase típica de materiales activos catódicos que proporcionan una alta densidad energética contiene una elevada cantidad de Ni (ricos en Ni), por ejemplo al menos un 80 mol-%, en referencia al contenido de metales distintos del litio. Sin embargo, la densidad energética sigue necesitando mejoras.

40 En gran medida, las propiedades del precursor se traducen hasta cierto punto en propiedades del material activo del electrodo respectivo, tal como la distribución del tamaño de las partículas, el contenido de los metales de transición respectivos y otros. Por tanto, es posible influir en las propiedades de los materiales activos de los electrodos dirigiendo las propiedades del precursor.

45 Por lo tanto, un objetivo de la presente invención era proporcionar materiales activos para electrodos con alta densidad de energía y un proceso simple para fabricarlos.

Se ha sugerido llevar a cabo mezclas a partir de materiales activos catódicos con diferentes diámetros de partícula, por ejemplo mezclas bimodales, véase, por ejemplo, el documento US 2011/0240913.

En el documento KR 101 815 779 B1 se desvelan precursores específicos con una distribución trimodal del tamaño de las partículas.

50 En consecuencia, se ha descubierto el proceso definido al principio, en lo sucesivo también denominado proceso de la invención o proceso de acuerdo con la (presente) invención. El procedimiento inventivo es un procedimiento para

fabricar un (oxi)hidróxido particulado de TM. Dicho (oxi)hidróxido particulado sirve entonces como precursor de materiales activos para electrodos, por lo que también puede denominarse precursor.

5 En una realización de la presente invención, el (oxi)hidróxido de TM resultante está en forma de partículas, y con una distribución bimodal del diámetro de las partículas. La distribución del tamaño de las partículas puede determinarse por medio de dispersión de luz o difracción LASER o espectroscopia electroacústica, siendo preferente la difracción LASER. Uno de los máximos de la distribución del diámetro de las partículas se sitúa preferentemente en el intervalo de 2 a 6 μm y el otro en el intervalo de 8 a 16 μm . En este contexto, los diámetros de las partículas se refieren al diámetro de las partículas secundarias.

10 En una realización de la presente invención, la forma de partícula de las partículas secundarias del precursor resultante es esferoidal, es decir, partículas que tienen una forma esférica. Las partículas esféricas incluirán no sólo las que sean exactamente esféricas, sino también aquellas en las que el diámetro máximo y mínimo de al menos el 90% (promedio numérica) de una muestra representativa difieran en no más del 10%.

En una realización de la presente invención, el precursor resultante está compuesto de partículas secundarias que son aglomerados de partículas primarias.

15 En una realización de la presente invención, la superficie específica (BET) del precursor resultante está en el intervalo de 2 a 10 m^2/g , determinada por adsorción de nitrógeno, por ejemplo de acuerdo con DIN-ISO 9277:2003-05.

El precursor es un (oxi)hidróxido de TM en el que TM comprende Ni y al menos un metal de transición seleccionado entre Co y Mn y, opcionalmente, al menos otro metal seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta.

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



con

25 a estando en el intervalo entre 0,6 a 0,95, preferentemente de 0,8 a 0,92,
 b estando en el intervalo de 0,025 a 0,2, preferentemente de 0,025 a 0,15,
 c estando en el intervalo de cero a 0,2, preferentemente de cero a 0,15,
 y
 d estando en el intervalo de cero a 0,1, preferentemente de cero a 0,05,
 M se selecciona entre Al, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta,

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

30 La TM puede contener trazas de otros iones metálicos, por ejemplo trazas de metales ubicuos tales como sodio, calcio o cinc, como impurezas, pero dichas trazas no se tendrán en cuenta en la descripción de la presente invención. Trazas en este contexto significará cantidades de 0,05% en moles o menos, refiriéndose al contenido total de metal TM.

El proceso inventivo comprende las siguientes etapas (a) y (b) y (c) y (d) y (e), en adelante también denominadas etapa (a) y etapa (b) y etapa (c) y etapa (d).) y la etapa (e), o brevemente como (a) o (b) o (c) o (d) o (e), respectivamente. El proceso inventivo se describirá con más detalle a continuación.

35 La etapa (a) incluye proporcionar una solución acuosa (α) o dos soluciones de composición diferente (α -b) y (α -d) que contengan cada una sales solubles en agua de Ni y de al menos un metal de transición seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos otro metal seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, y una solución acuosa (β) que contenga un hidróxido de metal alcalino y, opcionalmente, una solución acuosa (γ) que contenga amoníaco.

40 El término sales solubles en agua de cobalto y níquel o manganeso o de metales distintos del níquel y el cobalto y manganeso se refiere a sales que presentan una solubilidad en agua destilada a 25°C de 25 g/l o más, siendo determinada la cantidad de sal. con omisión del agua cristalina y del agua procedente de complejos acuáticos. Las sales solubles en agua de níquel, cobalto y manganeso pueden ser preferentemente las respectivas sales solubles en agua de Ni^{2+} y Co^{2+} y Mn^{2+} . Los ejemplos de sales hidrosolubles de níquel y manganeso son los sulfatos, los nitratos, los acetatos y los haluros, especialmente los cloruros. Se prefieren los nitratos y los sulfatos, de los cuales se prefieren los sulfatos.

45 Dicha solución acuosa (α) -o las dos soluciones de composición diferente (α -b) y (α -d)- contiene preferentemente Ni y otro(s) metal(es) en la concentración relativa prevista como TM del precursor.

50 La(s) solución(es) (α) - o soluciones (α -b) y (α -d), respectivamente - pueden tener un valor de pH en el intervalo de 2 a 5. En las realizaciones en las que se deseen valores de pH más altos, se puede añadir amoníaco a la solución (α). Sin embargo, es preferente no añadir amoníaco a la solución (α).

En una realización de la presente invención, se proporciona una solución (α).

En otra realización de la presente invención, se proporcionan al menos dos soluciones (α) diferentes, por ejemplo solución (α -b) y solución (α -d), en las que se proporcionan diferentes cantidades relativas de sales solubles en agua de metales. En una realización de la presente invención, se proporcionan solución (α -b) y solución (α -d) en las que la cantidad relativa de níquel es mayor en la solución (α -b) que en la solución (α -d), por ejemplo a expensas de Mn o Co.

- 5 En la etapa (a), se proporciona además una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, en lo sucesivo también denominada solución (β). Un ejemplo de hidróxidos de metales alcalinos es el hidróxido de litio, es preferente el hidróxido de potasio y una combinación de hidróxido de sodio y potasio, e incluso más preferente es el hidróxido de sodio.

- 10 La solución (β) puede contener cierta cantidad de carbonato, por ejemplo, del 0,1 al 2 % en peso, en referencia a la cantidad respectiva de hidróxido de metal alcalino, añadido deliberadamente o por medio del envejecimiento de la solución o del respectivo hidróxido de metal alcalino.

La solución (β) puede tener una concentración de hidróxido en el intervalo de 0,1 a 12 mol/l, preferentemente de 6 a 10 mol/l.

El valor de pH de la solución (β) es preferentemente 13 o superior, por ejemplo 14,5.

- 15 En el proceso inventivo, se prefiere utilizar amoníaco pero alimentarlo por separado como solución (γ) o en solución (β) pero no en solución (α).

- 20 En una realización de la presente invención, las siguientes etapas (b) a (e) se realizan a temperaturas en el intervalo de 10 a 85°C, preferentemente a temperaturas en el intervalo de 40 a 60°C. Las etapas (b) a (e) se pueden realizar a diferentes temperaturas o a la misma temperatura. Es preferente llevar a cabo las etapas (b) a (e) a la misma temperatura.

En una realización, temperatura ambiente está en el intervalo de 1 hora a 12 horas, preferentemente de 3 horas a 7 horas, donde temperatura ambiente es el tiempo medio de reacción de las etapas (b) a (e) o el tiempo medio de residencia del sistema reactor en el que se llevan a cabo las etapas (b) a (e).

- 25 En el contexto del proceso inventivo, el valor de pH se refiere al valor de pH de la solución o lechada respectiva a 23°C.

En una realización de la presente invención, las etapas (b) a (e) se realizan a la misma presión, por ejemplo a presión ambiente.

Es posible realizar las etapas (b) a (e) en una cascada de reactores de tanque agitado, pero es preferente que las etapas (b) a (e) se realicen en un reactor de tanque agitado continuo.

- 30 En la etapa (b), se combinan una solución (α) -o solución (α -b)- y una solución (β) y, en su caso, una solución (γ) a un valor de pH en el intervalo de 12,1 a 13,0, preferentemente de 12,1 a 12,5, para de este modo crear partículas sólidas de hidróxido que contienen níquel y otros metales, como se proporcionan en la solución (α) o (α -b), respectivamente.

En una realización de la presente invención, la etapa (b) tiene una duración en el intervalo de temperatura ambiente 0,01 a temperatura ambiente 0,40, preferentemente temperatura ambiente 0,02 a temperatura ambiente 0,15.

- 35 En la etapa (c), se continúa combinando las soluciones (α) -o (α -b)- y (β) y, si procede, (γ), pero a un valor de pH en el intervalo de 9,0 a 12,1 y de cualquier manera por debajo del valor de pH en la etapa (b), preferentemente en al menos 0,2. Por ejemplo, si el valor de pH durante la etapa (b) es exactamente 12,1, entonces el valor de pH en la etapa (c) se selecciona para que esté en el intervalo de 9,0 a 11,9. El cambio en el valor de pH puede efectuarse, por ejemplo, por medio de la disminución de la velocidad de adición de la solución (β) o el aumento de la velocidad de adición de la solución (α) o (α -b), respectivamente, o la disminución de la cantidad de amoníaco, o por medio de una combinación de al menos dos de las medidas anteriores. También es posible modificar la solución (β) por medio de la introducción de una solución de hidróxido de metal alcalino de menor concentración.
- 40

En la etapa (c), sólo se observa un bajo grado de formación de partículas y un mayor grado de crecimiento de las mismas.

- 45 En la etapa (d), se añaden una solución (α) -o solución (α -d)- y una solución (β) y, si procede, una solución (γ) a un valor de pH en el intervalo de 12,0 a 12,7, preferentemente de 12,2 a 12,5 y de cualquier manera por encima del valor de pH en la etapa (c). Por ejemplo, si la etapa (c) se lleva a cabo a un valor de pH de 12,0, entonces la etapa (d) se lleva a cabo a un valor de pH superior a 12,0 hasta 12,7, por ejemplo en al menos 0,2 unidades de valor de pH.

- 50 En una realización de la presente invención, la etapa (d) tiene una duración en el intervalo de temperatura ambiente 0,01 a temperatura ambiente 0,15, preferentemente 0,03 a 0,10 y en la que temperatura ambiente se define como anteriormente.

En una realización de la presente invención, la etapa (d) tiene una duración en el intervalo de 3 minutos a 45 minutos.

En la etapa (d), se observa la formación de nuevas semillas.

El cambio en el valor de pH puede efectuarse, por ejemplo, por medio del aumento de la velocidad de adición de la solución (β) o la disminución de la velocidad de adición de la solución (α), o el aumento de la cantidad de amoníaco, o por medio de una combinación de al menos dos de las medidas anteriores. También es posible modificar la solución (β) por medio de la introducción de una solución de hidróxido de metal alcalino de mayor concentración.

En la etapa (e), la combinación de las soluciones (α) o (α -d), respectivamente, y (β) y, si procede, (γ) se continúa pero a un valor de pH en el intervalo de 9,0 a 12,0 y de cualquier manera por debajo del valor de pH en la etapa (d), preferentemente en al menos 0,2. El cambio en el valor de pH puede efectuarse, por ejemplo, por medio de la disminución de la velocidad de adición de la solución (β) o el aumento de la velocidad de adición de la solución (α), o la disminución de la cantidad de amoníaco, o por medio de una combinación de al menos dos de las medidas anteriores. También es posible modificar la solución (β) por medio de la introducción de una solución de hidróxido de metal alcalino de menor concentración.

En la etapa (e), sólo se observa un bajo grado de formación de partículas y un mayor grado de crecimiento de las mismas.

En una realización de la presente invención, la solución (α -d) utilizada en las etapas (d) y (e) tiene una composición diferente en comparación con la solución (α -b) utilizada en las etapas (b) y (c), por ejemplo, el contenido de níquel de las soluciones (α -d) es menor en comparación con el contenido de níquel de las soluciones (α -b). Estas soluciones (α -d) se distinguen entonces de las soluciones (α -b), pero siguen englobadas en el concepto general de solución (α), es decir, que contienen sales solubles en agua de Ni y de al menos un metal de transición seleccionado entre Co y Mn y, opcionalmente, al menos otro metal seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta.

En otras realizaciones, la solución (α) utilizada en las etapas (d) y (e) tiene la misma composición que la solución (α) utilizada en las etapas (b) y (c).

En una realización de la presente invención, las etapas (b) a (e) se realizan bajo un gas inerte, por ejemplo un gas noble tal como argón, o bajo N₂.

En una realización de la presente invención, en total se aplica un ligero exceso de hidróxido, por ejemplo del 0,1 al 10% en moles, con referencia a TM.

En una realización de la presente invención, durante al menos uno de las etapas (b) a (e), se extrae licor madre de la pulpa, por ejemplo por medio de un clarificador. En otras realizaciones, no se elimina licor madre.

Después de la etapa (e), pueden realizarse otras etapas, tales como aislar los sólidos de la suspensión formada por procedimientos de separación sólido-líquido, por ejemplo decantación, filtración, o por medio de una centrifugadora, prefiriéndose la filtración, para obtener dicho precursor. En realizaciones preferentes, el precursor se seca, por ejemplo al aire a una temperatura en el intervalo de 100 a 140°C. Durante el secado se puede observar cierta oxidación.

Por medio del procedimiento inventivo, se obtiene un precursor útil para la fabricación de un material activo de electrodo. El precursor tiene una distribución bimodal del diámetro de las partículas, y pueden obtenerse electrodos activos con alta densidad prensada, por ejemplo de 3,0 a 3,6 g/cm³ a una presión de 250 MPa.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a precursores para la fabricación de materiales activos de electrodo, en lo sucesivo también definidos como precursores inventivos o precursores de acuerdo con la presente invención o como (oxi)hidróxidos inventivos. Se fabrican ventajosamente de acuerdo con el procedimiento inventivo. Los precursores inventivos se describen con más detalle a continuación.

Los precursores inventivos son (oxi)hidróxidos particulados de TM en los que TM es una combinación de Ni y al menos un metal de transición seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos otro metal seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, en los que dicho oxihidróxido tiene una distribución bimodal del diámetro de partícula con un máximo relativo entre 2 y 6 μ m y con un máximo relativo entre 8 y 16 μ m, y en el que las partículas de la fracción de partículas más pequeñas tienen un contenido relativo de níquel inferior en comparación con el contenido relativo de níquel de la fracción de partículas más grandes, y en el que el diámetro de las partículas se refiere al diámetro de las partículas secundarias.

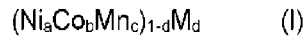
En otra realización de la presente invención, las partículas de la fracción de partículas más pequeñas y las partículas de la fracción de partículas más grandes tienen la misma composición.

Las partículas de la fracción de partículas más grandes, es decir, con el máximo fuera de 8 a 16 μ m, tienen un gradiente en la concentración de níquel y en el que el contenido relativo de níquel en la superficie exterior de las partículas secundarias es menor que en el centro. El gradiente puede, por ejemplo, determinarse por medio de Microscopía Electrónica de Barrido ("SEM") de partículas en sección transversal combinada con Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva ("EDX") a lo largo del diámetro de la partícula. Las secciones transversales pueden obtenerse por medio del pulido iónico de partículas incrustadas en una resina.

En una realización de la presente invención, las partículas de la fracción de partículas más pequeñas - es decir, con el máximo fuera de 2 a 6 μm - no tienen un gradiente en la concentración de níquel. Una desviación igual o inferior a ± 1 mol-% no se considerará gradiente sino error experimental.

5 Los (oxi)hidróxidos no sólo se refieren a materiales con cantidades estequiométricamente idénticas de aniones óxido e hidróxido, sino con cualquier estequiometría entre óxidos estequiométricos e hidróxidos estequiométricos.

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



con

10 a estando en el intervalo entre 0,6 a 0,95, preferentemente de 0,8 a 0,95,
 b estando en el intervalo de 0,025 a 0,2, preferentemente de 0,025 a 0,15,
 c estando en el intervalo de cero a 0,2, preferentemente de cero a 0,15,
 y
 d estando en el intervalo de cero a 0,1, preferentemente de cero a 0,05,
 M se selecciona entre Mg, Al, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta,

15 $a + b + c = 1.$

En una realización de la presente invención, la cantidad de partículas de la fracción de partículas más pequeñas está en el intervalo de 10 a 30% del precursor respectivo y la cantidad de partículas de la fracción de partículas más grandes está en el intervalo de 70 a 90%, en cada caso refiriéndose a los números. La distribución del tamaño de las partículas se analiza preferentemente por medio de dispersión dinámica de la luz ("DLS").

20 En una realización de la presente invención, el precursor resultante contiene una o más impurezas tales como sulfato residual en caso de que dicho precursor se haya preparado por medio de coprecipitación a partir de una solución de uno o más sulfatos de TM. El contenido de sulfato puede estar en el intervalo de 0,01 a 0,4% en peso, refiriéndose al precursor total.

El precursor inventivo está compuesto de partículas secundarias que son aglomerados de partículas primarias.

25 Otro aspecto de la presente invención se dirige al uso de precursores inventivos y de precursores fabricados de acuerdo con la presente invención para la fabricación de materiales activos de electrodo, y a un proceso para fabricar materiales activos de electrodo. Los materiales activos de electrodo pueden fabricarse ventajosamente mezclando un precursor fabricado de acuerdo con el procedimiento inventivo con una fuente de litio y, opcionalmente, con otro compuesto, por ejemplo un dopante, y tratar térmicamente a continuación la mezcla resultante. En lo sucesivo, la
 30 etapa de mezclado podrá denominarse también etapa (f) o brevemente (f), y la etapa de tratamiento térmico etapa (g) o brevemente (g).

En una realización de la presente invención, la TM en el precursor fabricado de acuerdo con la presente invención y la TM en los materiales activos de electrodo tienen la misma constitución.

35 En otra realización de la presente invención, el TM en el precursor fabricado de acuerdo con la presente invención es el mismo que el TM en los materiales activos de electrodo pero sin M de acuerdo con la fórmula (I).

Ejemplos de fuentes de litio son Li_2O , LiOH y Li_2CO_3 , cada uno libre de agua o como hidrato, si procede, por ejemplo $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$. Un ejemplo preferente es el hidróxido de litio.

La fuente de litio es preferente en forma de partículas, por ejemplo con un diámetro promedio (D50) en el intervalo de 3 a 10 μm , preferentemente de 5 a 9 μm .

40 El óxido u (oxi)hidróxido de M puede servir como fuente de dopante. Dicho dopante se selecciona entre óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Mg, Ti, Zr, Mo, W, Co, Mn, Nb y Ta, y especialmente de Al. El titanato de litio también es una posible fuente de titanio. Ejemplos de dopantes son TiO_2 seleccionado entre rutilo y anatasa, preferentemente la anatasa, además $\text{TiO}_2\cdot\text{aq}$, titanía básica tal como $\text{TiO}(\text{OH})_2$, además $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, ZrO_2 , $\text{Zr}(\text{OH})_4$, $\text{ZrO}_2\cdot\text{aq}$, Li_2ZrO_3 , circonita básica tal como $\text{ZrO}(\text{OH})_2$, además MoO_2 , MoOs , MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , Nb_2O_3 , además WO_3 ,
 45 Li_2WO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{aq}$, y AlOOH . Son preferentes compuestos de Al tales como $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{aq}$ y AlOOH , compuestos de Ti y compuestos de Zr.

En una realización de la presente invención, dicho dopante puede tener un área superficial específica (BET) en el intervalo de 1 a 200 m^2/g , preferentemente de 50 a 150 m^2/g . La superficie específica (BET) se puede determinar por medio de adsorción de nitrógeno, por ejemplo de acuerdo con DIN-ISO 9277:2003-05.

50 En una realización de la presente invención, dicho dopante es nanocristalino. Preferentemente, el diámetro promedio de cristalito del dopante es de 100 nm como máximo, preferentemente de 50 nm como máximo e incluso más preferentemente de 15 nm como máximo. El diámetro mínimo puede ser de 4 nm.

- En una realización de la presente invención, dichos dopantes son un material particulado con un diámetro promedio (D50) en el intervalo de 1 a 10 μm , preferentemente de 2 a 4 μm . El dopante o dopantes suelen estar en forma de aglomerados. Su diámetro de partícula se refiere al diámetro de dichos aglomerados.
- 5 En una realización de la presente invención, dicho óxido o hidróxido de Al puede tener una superficie específica (BET) en el intervalo de 1 a 200 m^2/g , preferentemente de 50 a 150 m^2/g . La superficie BET puede determinarse por medio de adsorción de nitrógeno, por ejemplo de acuerdo con DIN-ISO 9277:2003-05.
- En una realización de la presente invención, dicho óxido o hidróxido de aluminio es nanocristalino. Preferentemente, el diámetro medio de cristalito de dicho óxido o hidróxido de aluminio es de 100 nm como máximo, preferentemente de 50 nm como máximo y aún más preferentemente de 15 nm como máximo. El diámetro mínimo puede ser de 4 nm.
- 10 En una realización de la presente invención, el material activo de electrodos de la invención fabricado de acuerdo con la presente invención tiene un diámetro promedio de partícula (D50) en el intervalo de 3 a 10 μm , preferentemente de 5 a 4 μm . Dicho óxido o hidróxido de aluminio suele presentarse en forma de aglomerados. Su diámetro de partícula se refiere al diámetro de dichos aglomerados.
- 15 En una realización preferente, dicho óxido o hidróxido de aluminio se añade en una cantidad de 2 a 10 % en moles (referido a TM), preferentemente de 0,1 a 0,5 % en moles.
- Ejemplos de aparatos adecuados para realizar la etapa (f) son mezcladores de alto cizallamiento, mezcladores de tambor, mezcladores de reja de arado y mezcladores de caída libre. A escala de laboratorio, los morteros con pilón también son factibles.
- 20 En una realización de la presente invención, la etapa (f) se realiza a una temperatura en el intervalo de temperatura ambiente a 200°C, preferentemente de 20 a 50°C.
- En una realización de la presente invención, la etapa (f) tiene una duración de 10 minutos a 2 horas. Dependiendo de si se realiza o no una mezcla adicional en la etapa (g), se debe realizar una mezcla completa en la etapa (f).
- 25 La mezcla del precursor, el compuesto de la fuente de litio y el óxido o hidróxido de aluminio puede realizarse en una o en subfases, por ejemplo mezclando primero el compuesto de la fuente de litio y dicho óxido o hidróxido de aluminio y combinando después dicha mezcla con el precursor, o mezclando primero el precursor y la fuente de litio y añadiendo después dicho óxido o hidróxido de aluminio, o mezclando primero dicho óxido o hidróxido de aluminio y el precursor y añadiendo después la fuente de litio. Es preferente mezclar primero precursor y fuente de compuesto de litio y añadir a continuación dicho óxido o hidróxido de aluminio.
- 30 Aunque es posible añadir un disolvente orgánico, por ejemplo glicerol o glicol, o agua en la etapa (f), es preferente realizar la etapa (f) en estado seco, es decir, sin adición de agua o de un disolvente orgánico.
- Se obtiene una mezcla.
- La etapa (g) incluye someter dicha mezcla a tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de 650 a 1000°C, preferentemente de 650 a 850°C.
- 35 En una realización de la presente invención, la mezcla de precursor y fuente de litio y compuesto de Al y, opcionalmente, disolvente(s), se calienta a 700 a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 0,1 a 10 °C/min.
- En una realización de la presente invención, la temperatura se eleva en rampa antes de alcanzar la temperatura deseada de 450 a 850°C, preferentemente de 500 a 900°C. Por ejemplo, primero la mezcla de la etapa (b) se calienta a una temperatura de 350 a 550°C y luego se mantiene constante durante un tiempo de 10 min a 4 horas, y luego se eleva a 500 a 850°C.
- 40 En realizaciones en las que en la etapa (f) se ha utilizado al menos un disolvente, como parte de la etapa (g), o por separado y antes de comenzar la etapa (g), dichos disolventes se eliminan, por ejemplo por medio de filtración, evaporación o destilación. de dichos disolventes. Es preferente la evaporación y la destilación.
- 45 En una realización de la presente invención, la etapa (c) se realiza en un horno de solera de rodillos, un horno de empuje o un horno giratorio o una combinación de al menos dos de los anteriores. Los hornos giratorios tienen la ventaja de una muy buena homogeneización del material fabricado en ellos. En los hornos de solera de rodillos y en los hornos de empuje, pueden establecerse con bastante facilidad diferentes condiciones de reacción con respecto a las distintas etapas. En los ensayos a escala de laboratorio, también son viables los hornos tubulares y de caja y los hornos de tubo partido.
- 50 En una realización de la presente invención, la etapa (c) se lleva a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno, por ejemplo en una mezcla de nitrógeno-aire, en una mezcla de gas raro-oxígeno, en aire, en oxígeno o en aire enriquecido con oxígeno. En una realización preferente, la atmósfera en la etapa (b) se selecciona entre aire, oxígeno y aire enriquecido con oxígeno. El aire enriquecido con oxígeno puede ser, por ejemplo, una mezcla 50:50 en volumen de

aire y oxígeno. Otras opciones son mezclas 1:2 en volumen de aire y oxígeno, mezclas 1:3 en volumen de aire y oxígeno, mezclas 2:1 en volumen de aire y oxígeno y mezclas 3:1 en volumen de aire y oxígeno.

5 En una realización de la presente invención, la etapa (c) de la presente invención se realiza bajo un flujo forzado de gas, por ejemplo aire, oxígeno y aire enriquecido con oxígeno. Este flujo de gas puede denominarse flujo de gas forzado. Dicha corriente de gas puede tener un caudal específico comprendido entre 0,5 y 15 m³/h·kg de material de acuerdo con la fórmula general Li_{1+x}TM_{1-x}O₂. El volumen se determina en condiciones normales: 298 Kelvin y 1 atmósfera. Dicho flujo forzado de gas es útil para la eliminación de productos de escisión gaseosos tales como el agua y el dióxido de carbono.

10 En una realización de la presente invención, la etapa (g) tiene una duración en el intervalo de 1 a 30 horas. Es preferente de 10 a 24 horas. En este contexto, no se tiene en cuenta el tiempo de enfriamiento.

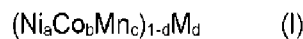
Tras el tratamiento térmico de acuerdo con la etapa (g), el material activo de electrodos obtenido de este modo se enfría antes de su procesamiento posterior. Otras etapas opcionales antes de seguir procesando los materiales activos de electrodo resultantes son el tamizado y la desaglomeración.

15 Por medio de la realización del procedimiento inventivo se obtienen materiales activos de electrodos con excelentes propiedades a través de un procedimiento sencillo. Preferentemente, los materiales activos de electrodos obtenidos de este modo tienen una superficie (BET) en el intervalo de 0,1 a 0,8 m²/g, determinada de acuerdo con la norma DIN-ISO 9277:2003-05.

Otro aspecto de la presente invención está relacionado con los materiales activos de electrodo, en lo sucesivo denominados materiales activos de electrodo inventivos o materiales activos de cátodo inventivos.

20 El material activo de electrodo inventivo sigue la fórmula general Li_{1+x}TM_{1-x}O₂ donde x está en el intervalo de -0,03 a +0,1 y TM es una combinación de Ni y al menos un metal de transición seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos otro metal seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, en donde dicho material activo de electrodo tiene una distribución bimodal del diámetro de las partículas con un máximo relativo entre 2 y 6 μm y con un máximo relativo entre 8 y 16 μm, y en el que las partículas de la fracción de partículas más pequeñas tienen un contenido relativo de níquel inferior en comparación con el contenido relativo de níquel de la fracción de partículas más grandes, y en el que el diámetro de las partículas se refiere al diámetro de las partículas secundarias, y en el que las partículas de la fracción de partículas más grandes tienen un gradiente en la concentración de níquel y en el que el contenido relativo de níquel en la superficie exterior de las partículas secundarias es inferior que en el centro. Los términos "fracción de partícula mayor" y "fracción de partícula menor" se definen como arriba.

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



con

35 a estando en el intervalo entre 0,6 a 0,95, preferentemente de 0,8 a 0,95,
 b estando en el intervalo de 0,025 a 0,2, preferentemente de 0,025 a 0,15,
 c estando en el intervalo de cero a 0,2, preferentemente de cero a 0,15,
 y
 d estando en el intervalo de cero a 0,1, preferentemente de cero a 0,05,
 M se selecciona entre Mg, Al, Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta,

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

40 En una realización de la presente invención, la cantidad de partículas de la fracción de partículas más pequeñas está en el intervalo de 10 a 30% del precursor respectivo y la cantidad de partículas de la fracción de partículas más grandes está en el intervalo de 70 a 90%, en cada caso refiriéndose a los números. La distribución del tamaño de las partículas se analiza preferentemente por medio de espectroscopia LASER.

45 En una realización de la presente invención, los materiales activos para electrodos inventivos tienen una superficie específica (BET) en el intervalo de 0,1 a 1,5 m²/g. La superficie BET puede determinarse por medio de adsorción de nitrógeno después de la desgasificación de la muestra a 200°C durante 30 minutos y, más allá de esto, de acuerdo con DIN-ISO 9277:2003-05.

En una realización de la presente invención, las partículas primarias en la parte exterior de las partículas secundarias están esencialmente orientadas radialmente.

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

En el caso de partículas primarias orientadas radialmente, son preferentes partículas primarias largas y delgadas, es decir con una relación de aspecto en el intervalo de 3,5 a 5. En este caso, la relación de aspecto se define por la altura a lo largo de la dirección radial/anchura perpendicular a ella.

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

"Esencialmente orientada radialmente" no requiere una orientación radial perfecta, pero incluye que en un análisis SEM, una desviación a una orientación perfectamente radial sea como máximo de 5 grados.

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

15 En una realización de la presente invención, las partes muy internas de las partículas secundarias de material activo de electrodo inventivo son compactas. En este contexto, se entiende por parte muy interna la esfera interior con un diámetro de 2 a 4 μm de cada partícula secundaria. Esto significa, en el contexto de la presente invención, que en las imágenes SEM no pueden detectarse poros o agujeros en la parte más interna o núcleo de dichas partículas.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a electrodos y específicamente a cátodos, en adelante en la presente memoria también denominados cátodos inventivos. Los cátodos inventivos comprenden

- 20 (A) al menos un material activo de electrodo inventivo,
(B) carbono en forma eléctricamente conductora,
(C) al menos un aglutinante.

En una realización preferente de la presente invención, los cátodos inventivos contienen

- 25 (A) de 80 a 99% en peso de material inventivo,
(B) de 0,5 a 19,5% en peso de carbono,
(C) 0,5 a 9,5 % en peso de polímero aglutinante,

porcentajes referidos a la suma de (A), (B) y (C).

Los cátodos de acuerdo con la presente invención contienen carbono en modificación eléctricamente conductor, en breve también denominado carbono (B). El carbono (B) se puede seleccionar entre el hollín, el carbono activo, los nanotubos de carbono, el grafeno y el grafito. El carbono (B) se puede añadir como tal durante la preparación de los materiales de electrodo de acuerdo con la invención.

30 Los electrodos de acuerdo con la presente invención pueden comprender otros componentes. Pueden comprender un colector de corriente (D), tal como, pero no limitado a, una lámina de aluminio. Contienen además un polímero aglutinante (C), denominado en lo sucesivo también aglutinante (C). El colector de corriente (D) no se describe en la presente memoria.

35 Los aglutinantes adecuados se seleccionan preferentemente entre (co)polímeros orgánicos. Los (co)polímeros adecuados, es decir, homopolímeros o copolímeros, se pueden seleccionar, por ejemplo, entre (co)polímeros obtenibles por (co)polimerización aniónica, catalítica o por radicales libres, especialmente entre polietileno, poliacrilonitrilo, polibutadieno, poliestireno y copolímeros de al menos dos comonómeros seleccionados entre etileno, propileno, estireno, (me)acrilonitrilo y 1,3-butadieno. El polipropileno también es adecuado. También son adecuados el poliisopreno y los poliacrilatos. Se da particular preferencia al poliacrilonitrilo.

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

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

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

En el contexto de la presente invención, se entiende por poliestireno no sólo los homopolímeros de estireno, sino también los copolímeros con acrilonitrilo, 1,3-butadieno, ácido (met)acrílico, ésteres alquílicos C₁-C₁₀ del ácido (met)acrílico, divinilbenceno, especialmente 1,3-divinilbenceno, 1,2-difeniletileno y α -metilestireno.

Otro aglutinante (C) preferente es el polibutadieno.

- 5 Otros aglutinantes adecuados (C) se seleccionan entre óxido de polietileno (PEO), celulosa, carboximetilcelulosa, poliimididas y alcohol polivinílico.

En una realización de la presente invención, el aglutinante (C) se selecciona de entre aquellos (co)polímeros que tienen un peso molecular promedio Mw en el intervalo de 50.000 a 1.000.000 g/mol, preferentemente a 500.000 g/mol.

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

- 10 En una realización particularmente preferente de la presente invención, el aglutinante (C) se selecciona a partir de (co)polímeros halogenados, especialmente a partir de (co)polímeros fluorados. Por (co)polímeros halogenados o fluorados se entienden aquellos (co)polímeros que comprenden al menos un (co)monómero (co)polimerizado que tiene al menos un átomo de halógeno o al menos un átomo de flúor por molécula, más preferentemente al menos dos átomos de halógeno o al menos dos átomos de flúor por molécula. Ejemplos: cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno (PVdF), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVdF-HFP), copolímeros de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno, copolímeros de perfluoroalquil vinil éter, copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno y copolímeros de etileno-clorofluoroetileno.

- 15 Los aglutinantes adecuados (C) son especialmente el alcohol polivinílico y los (co)polímeros halogenados, por ejemplo el cloruro de polivinilo o el cloruro de polivinilideno, especialmente los (co)polímeros fluorados tales como el fluoruro de polivinilo y especialmente el fluoruro de polivinilideno y el politetrafluoroetileno.

Un aspecto adicional de la presente invención es una celda electroquímica, que contiene

- 25 (A) un cátodo que comprende material activo de electrodo (A), carbono (B) y aglutinante (C),
(B) un ánodo, y
(C) al menos un electrolito.

Las realizaciones del cátodo (1) se han descrito anteriormente en detalle.

El ánodo (2) puede contener al menos un material activo anódico, tal como carbono (grafito), TiO₂, óxido de litio y titanio, silicio o estaño. El ánodo (2) puede contener además un colector de corriente, por ejemplo, una lámina metálica tal como una lámina de cobre.

- 30 El electrolito (3) puede comprender al menos un disolvente no acuoso, al menos una sal electrolítica y, opcionalmente, aditivos.

Los disolventes no acuosos para el electrolito (3) pueden ser líquidos o sólidos a temperatura ambiente y se seleccionan preferentemente entre polímeros, éteres cíclicos o acíclicos, acetales cíclicos y acíclicos y carbonatos orgánicos cíclicos o acíclicos.

- 35 Los ejemplos de polímeros adecuados son, en particular, los polialquilenglicoles, preferentemente los polialquilenglicoles C₁-C₄ y, en particular, los polietilenglicoles. Los polietilenglicoles pueden comprender en la presente memoria hasta un 20% en moles de uno o más C₁-C₄-alquilenglicoles. Los polialquilenglicoles son preferentemente polialquilenglicoles con dos tapas finales de metilo o etilo.

- 40 El peso molecular M_w de los polialquilenglicoles adecuados y, en particular, de los polietilenglicoles adecuados puede ser de al menos 400 g/mol.

El peso molecular M_w de los polialquilenglicoles adecuados y, en particular, de los polietilenglicoles adecuados puede ser de hasta 5.000.000 g/mol, preferentemente de hasta 2.000.000 g/mol.

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

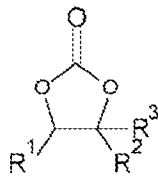
- 45 Los ejemplos de éteres cíclicos adecuados son el tetrahidrofurano y el 1,4-dioxano.

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

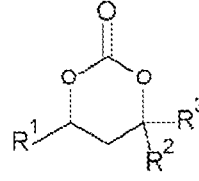
Los ejemplos de acetales cíclicos adecuados son el 1,3-dioxano y en particular el 1,3-dioxolano.

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

Los ejemplos de carbonatos orgánicos cíclicos adecuados son los compuestos de las fórmulas generales (II) y (III)



(II)

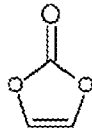


(III)

en las que R¹, R² y R³ pueden ser idénticos o diferentes y se seleccionan entre hidrógeno y alquilo C₁-C₄, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo, siendo R² y R³ preferentemente no ambos terc-butilo.

En realizaciones particularmente preferentes, R¹ es metilo y R² y R³ son cada uno hidrógeno, o R¹, R² y R³ son cada uno hidrógeno.

Otro carbonato orgánico cíclico preferente es el carbonato de vinileno, fórmula (IV).



(IV)

El disolvente o los disolventes se usan preferentemente en estado exento de agua, es decir, con un contenido de agua en el intervalo de 1 ppm y 0,1% en peso, que se puede determinar, por ejemplo, por medio de valoración de Karl Fischer.

El electrolito (3) además comprende al menos una sal electrolítica. Las sales electrolíticas adecuadas son, en particular, las sales de litio. Los ejemplos de sales de litio adecuadas son LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiC(C_nF_{2n+1}SO₂)₃, imidas de litio tal como LiN(C_nF_{2n+1}SO₂)₂ en la que n es un número entero en el intervalo de 1 y 20, LiN(SO₂F)₂, Li₂SiF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄ y sales de fórmula general (C_nF_{2n+1}SO₂)_tYLi, en la que m se define de la siguiente manera:

- t = 1, cuando Y se selecciona entre oxígeno y azufre,
- t = 2, cuando Y se selecciona entre nitrógeno y fósforo, y
- t = 3, cuando Y se selecciona entre carbono y silicio.

Las sales electrolíticas preferentes se seleccionan entre LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, dándose preferencia particular a LiPF₆ y LiN(CF₃SO₂)₂.

En una realización preferente de la presente invención, el electrolito (3) contiene al menos un retardante de llama. Los retardantes de llama útiles se pueden seleccionar entre fosfatos de trialquilo, siendo dichos alquilos diferentes o idénticos, fosfatos de triarilo, fosfonatos de dialquilo de alquilo y fosfatos de trialquilo halogenados. Se prefieren los fosfatos de tri-alquilo C₁-C₄, siendo dichos alquilos C₁-C₄ diferentes o idénticos, el fosfato de tribencilo, el fosfato de trifenilo, los fosfonatos de di-alquilo C₁-C₄ y los fosfatos de tri-alquilo C₁-C₄ fluorados.

En una realización preferente, el electrolito (3) comprende al menos un retardador de llama seleccionado entre trimetilfosfato, CH₃-P(O)(OCH₃)₂, trifenilfosfato y tris-(2,2,2-trifluoroetil)-fosfato.

El electrolito (3) puede contener de 1 a 10% en peso de retardante de llama, en base a la cantidad total de electrolito.

En una realización de la presente invención, las baterías de acuerdo con la invención comprenden uno o más separadores (4) por medio de los cuales los electrodos se separan mecánicamente. Los separadores adecuados (4) son películas poliméricas, en particular películas poliméricas porosas, que no reaccionan con el litio metálico. Los materiales especialmente adecuados para los separadores (4) son las poliolefinas, en particular el polietileno poroso filmógeno y el polipropileno poroso filmógeno.

Los separadores (4) compuestos de poliolefina, en particular polietileno o polipropileno, pueden tener una porosidad del orden del 35 al 50%. Los diámetros de poro adecuados se encuentran, por ejemplo, en el intervalo de 30 a 500 nm.

En otra realización de la presente invención, los separadores (4) se pueden seleccionar entre no tejidos de PET rellenos de partículas inorgánicas. Dichos separadores pueden tener una porosidad comprendida en el intervalo de 40 a 55%. Los diámetros de poro adecuados se encuentran, por ejemplo, en el intervalo de 80 a 750 nm.

Las baterías de acuerdo con la invención además pueden comprender una carcasa que puede tener cualquier forma, por ejemplo cuboidal o la forma de un disco cilíndrico. En una variante, se usa como alojamiento una lámina metálica configurada como bolsa.

5 Las baterías de acuerdo con la invención ofrecen un comportamiento de descarga y de ciclado muy bueno, en particular a temperaturas elevadas (45 °C o más, por ejemplo hasta 60 °C) en particular con respecto a la pérdida de capacidad.

10 Las baterías de acuerdo con la invención pueden comprender dos o más celdas electroquímicas que combinadas entre sí, por ejemplo pueden estar conectadas en serie o conectadas en paralelo. Es preferente la conexión en serie. En las baterías de acuerdo con la presente invención, al menos una de las celdas electroquímicas contiene al menos un electrodo de acuerdo con la invención. Preferentemente, en las celdas electroquímicas de acuerdo con la presente invención, la mayoría de las celdas electroquímicas contienen un electrodo de acuerdo con la presente invención. Aún más preferentemente, en las baterías de acuerdo con la presente invención todas las celdas electroquímicas contienen electrodos de acuerdo con la presente invención.

15 La presente invención prevé además el uso de baterías de acuerdo con la invención en aparatos, en particular en aparatos móviles. Los ejemplos de aparatos móviles son los vehículos, por ejemplo automóviles, bicicletas, aviones o vehículos acuáticos tales como barcos o botes. Otros ejemplos de aparatos móviles son los que se mueven manualmente, por ejemplo ordenadores, especialmente portátiles, teléfonos o herramientas manuales eléctricas, por ejemplo en el sector de la construcción, especialmente taladros, destornilladores a batería o grapadoras a batería.

La presente invención se ilustra además con ejemplos de trabajo.

20 Los porcentajes de solución se refieren a % en peso, a menos que se indique expresamente lo contrario.

Todos los valores de pH se midieron fuera del reactor de tanque agitado a 23°C.

Todos los experimentos se realizan en un reactor de tanque agitado continuo, volumen 3,2 litros, con sistema clarificador en la parte superior del reactor de tanque agitado y con un agitador con dos palas cruzadas.

I. Fabricación de precursores

25 Se prepararon las siguientes soluciones acuosas:

(α.1): solución acuosa de NiSO₄, CoSO₄ y MnSO₄, relación molar Ni:Co:Mn = 87,0 : 5,0 : 8,0, concentración global de metales de transición: 1,65 mol/kg.

(α.2): solución acuosa de NiSO₄, CoSO₄ y MnSO₄, relación molar Ni:Co:Mn = 90,0 : 3,8 : 6,0, concentración global de metales de transición: 1,65 mol/kg

30 (α.3): solución acuosa de NiSO₄, CoSO₄ y MnSO₄, relación molar Ni:Co:Mn = 77,0 : 9,0 : 14,0, concentración global de metales de transición: 1,65 mol/kg

(β.1): solución acuosa de NaOH al 25 % en peso

(γ.1): solución de amoníaco (NH₃) al 25

I.1 Procedimiento de fabricación del precursor comparativo C-pCAM.1

35 El reactor de tanque agitado se carga con agua desionizada que contiene 0,2 mol/l de sulfato de amonio y se calienta a 55°C bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se añade la solución (β.1) de forma que el valor del pH se fije en 12,25. A 55 °C, se inicia la etapa (b.1) añadiendo las soluciones (α.1), (β.1) y (γ.1) de forma que el valor de pH del licor madre sea 12,25, y la relación molar de NH₃ a la suma de Ni, Co y Mn sea 0,20. Se observa la formación de un lodo.

40 En la etapa (c.1), las soluciones (α.1), (β.1) y (γ.1) se añaden de forma que el valor de pH sea 12,05, y la relación molar de NH₃ a TM (suma de Ni, Co y Mn) sea 0,55.

45 El licor madre se separa de las partículas en suspensión en un recipiente separado fijado a la parte superior del reactor de tanque agitado y luego se extrae continuamente del recipiente mediante una bomba, sirviendo dicho recipiente como clarificador. Los caudales individuales de las soluciones, denominados además f_i con i refiriéndose al número de la solución correspondiente, se ajustaron para cumplir un determinado tiempo de residencia temperatura ambiente = $V/(f_\alpha + f_\beta + f_\gamma)$ y una determinada relación molar en el reactor

$r(\text{NH}_3/\text{Me}) = c(\text{NH}_3)_{\text{reactor}}/[c(\text{Ni})_{\text{reactor}} + c(\text{Co})_{\text{reactor}} + C(\text{Mn})_{\text{reactor}}]$ en las respectivas etapas individuales. Más detalles se resumen en la Tabla 1.

Después de la etapa (c.1), los sólidos se eliminan de la suspensión por filtración, se lavan con agua y se secan al aire a 120°C. Se obtiene el precursor comparativo C-P-CAM.1.

50 Tabla 1: Datos del proceso de fabricación de C-P-CAM.1

Etapa	temperatura ambiente [h]	Tiempo de ejecución [h]	Factor de temperatura ambiente	valor pH	Relación molar (NH ₃ /Ni+Co+Mn)
(b.1)	7,5	2,5	0,33	12,25	0,20
(c.1)	5	40	8	12,05	0,55

I.2 Fabricación del precursor comparativo pCAM.2

El reactor de tanque agitado se carga con agua desionizada que contiene 0,2 mol/l de sulfato de amonio y se calienta a 55°C bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se añade la solución (β.1) de forma que el valor del pH se fije en 12,25.

- 5 A 55 °C, se inicia la etapa (b.2) añadiendo las soluciones (α.1), (β.1) y (γ.1) de forma que el valor de pH del licor madre sea 12,25, y la relación molar de NH₃ a la suma de Ni, Co y Mn sea 0,20. Se observa la formación de un lodo.

10 El licor madre se separa de las partículas en suspensión en un recipiente separado fijado a la parte superior del reactor de tanque agitado y luego se extrae continuamente del recipiente por medio de una bomba, sirviendo dicho recipiente como clarificador. Los caudales individuales de las soluciones, denominados además f_i con i refiriéndose al número de la solución correspondiente, se ajustaron para cumplir un determinado tiempo de residencia temperatura ambiente = $V/(f_\alpha+f_\beta+f_\gamma)$ y una determinada relación molar en el reactor

$r(\text{NH}_3/\text{Me}) = c(\text{NH}_3)_{\text{reactor}}/[c(\text{Ni})_{\text{reactor}} + c(\text{Co})_{\text{reactor}} + c(\text{Mn})_{\text{reactor}}]$ en las respectivas etapas individuales. Más detalles se resumen en la Tabla 2.

- 15 En la etapa (c.2), se añaden las soluciones (α.1), (β.1) y (γ.1) de forma que el valor de pH sea 12,05, y la relación molar de NH₃ con la suma de Ni, Co y Mn sea 0,55.

En la etapa (d.2), se añaden las soluciones (α.1), (β.1) y (γ.1) de forma que el valor de pH sea 12,25, y la relación molar de NH₃ a TM (suma de Ni, Co y Mn) sea 0,20 y se observa por DLS la formación de una nueva fracción de partículas pequeñas.

- 20 En la etapa (e.2), se añaden las soluciones (α.1), (β.1) y (γ.1) de forma que el valor de pH sea 12,00, y la relación molar de NH₃ con la suma de Ni, Co y Mn sea 0,55.

Después de la etapa (e.2), los sólidos se retiran de la suspensión por filtración, se lavan con agua y se secan al aire a 120°C. Se obtiene el precursor inventivo P-CAM.2.

Tabla 2: Parámetros de proceso para la fabricación de P-CAM.2

Etapa	temperatura ambiente [h]	Tiempo de ejecución [h]	Factor de temperatura ambiente	valor pH	r(NH ₃ /Me)
(b.2)	7,5	2	0,27	12,25	0,2
(c.2)	5	35	7	12,05	0,55
(d.2)	7,5	1,25	0,17	12,25	0,2
(e.2)	5	9	1,8	12,00	0,55

I.3 Fabricación del precursor inventivo P-CAM.3

- 25 Se sigue esencialmente el protocolo de I.2 pero los parámetros de proceso siguientes corresponden a la Tabla 3. Se obtiene el precursor inventivo P-CAM.3.

Tabla 3: Parámetros de proceso para la fabricación de P-CAM.3

Etapa	temperatura ambiente [h]	Tiempo de ejecución [h]	Factor de temperatura ambiente	valor pH	r(NH ₃ /Me)
(b.3)	7,5	2	0,26	12,25	0,2
(c.3)	5	35	7	12,05	0,55
(d.3)	7,5	0,3	0,04	12,35	0,2

(e.3)	5	9	1,8	12,00	0,55
-------	---	---	-----	-------	------

I.4 Fabricación del precursor inventivo pCAM.4

El reactor de tanque agitado se carga con agua desionizada que contiene 0,2 mol/l de sulfato de amonio y se calienta a 55°C bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se añade la solución (β.1) de forma que el valor del pH se fije en 12,25.

5 A 55 °C, se inicia la etapa (b.4) añadiendo las soluciones (α.2), (β.1) y (γ.1) de forma que el valor de pH del licor madre sea 12,25, y la relación molar de NH₃ a la suma de Ni, Co y Mn sea 0,20. Se observa la formación de un lodo.

10 El licor madre se separa de las partículas en suspensión en un recipiente separado fijado a la parte superior del reactor de tanque agitado y luego se extrae continuamente del recipiente mediante una bomba, sirviendo dicho recipiente como clarificador. Los caudales individuales de las soluciones, denominados además f_i con i refiriéndose al número de la solución correspondiente, se ajustaron para cumplir un determinado tiempo de residencia temperatura ambiente = $V/(f_{\alpha}+f_{\beta}+f_{\gamma})$ y una determinada relación molar en el reactor $r(\text{NH}_3/\text{Me}) = c(\text{NH}_3)_{\text{reactor}}/[c(\text{Ni})_{\text{reactor}} + c(\text{Co})_{\text{reactor}} + c(\text{Mn})_{\text{reactor}}]$ en las respectivas etapas individuales. Más detalles se resumen en la Tabla 1.

15 En la etapa (c.4), se añaden las soluciones (α.2), (β.1) y (γ.1) de forma que el valor de pH sea 12,05, y la relación molar de NH₃ con la suma de Ni, Co y Mn sea 0,55.

En la etapa (d.4), se añaden las soluciones (α.3), (β.1) y (γ.1) de forma que el valor de pH sea 12,30, y la relación molar de NH₃ a TM (suma de Ni, Co y Mn) sea 0,20 y se observa por DLS la formación de una nueva fracción de partículas pequeñas.

20 En la etapa (e.4), se añaden las soluciones (α.3), (β.1) y (γ.1) de forma que el valor de pH sea 12,00, y la relación molar de NH₃ con la suma de Ni, Co y Mn sea 0,55.

Después de la etapa (e.4), los sólidos se retiran de la suspensión por filtración, se lavan con agua y se secan al aire a 120°C. Se obtiene el precursor inventivo P-CAM.4.

Tabla 4: Parámetros de proceso para la fabricación de P-CAM.4

Etapa	Solución metálica	temperatura ambiente [h]	Tiempo de ejecución [h]	factor de temperatura ambiente	pH*	r(NH ₃ /Me)
(b.4)	(α.2)	7,5	2	0,27	12,25	0,2
(c.4)	(α.2):	5	35	7	12,05	0,55
(d.4)	(α.3):	7,5	0,75	0,1	12,30	0,2
(e.4)	(α.3):	5	10	2	12,00	0,55

Tabla 5: Propiedades de los distintos precursores

precursor	pSD por volumen		
	d ₁ [μm]	d ₂ [μm]	I ₂ /I ₁
C-P-CAM.1	-	14,0	-
P-CAM.2	4,1	14,2	74/26
P-CAM.3	3,5	13,9	80/20
P-CAM.4	4,2	13,9	72/28

25 La distribución del tamaño de partícula (PSD) basada en el volumen se determina por medio de dispersión dinámica de la luz (DLS)

d₁ y d₂ son el diámetro del 1^{er} y 2^o máximo e I₁ e I₂ son la intensidad relativa del 1^{er} y 2^o máximo de diámetro de partícula

La densidad de prensado de los precursores P-CAM.2, P-CAM.3 y P-CAM.4 es superior a la densidad de prensado de C-P-CAM.1, cada una determinada a 250 MPa.

Tabla 6: Composición de P-CAM.2 (comparativa) y P-CAM.3

precursor	composición de las partículas más pequeñas (4 μm) [mol-%]	Composición en el núcleo de las partículas más grandes (14 μm) [mol-%]	composición en la superficie de las partículas más grandes (14 μm) [mol-%]
P-CAM.2	Ni: 87,0	Ni: 87,1	Ni: 87,0
	Co: 5,0	Co: 4,9	Co: 5,0
	Mn: 8,0	Mn: 8,0	Mn: 8,0
P-CAM.3	Ni: 77,0	Ni: 90,0	Ni: 77,0
	Co: 9,0	Co: 3,8	Co: 9,0
	Mn: 14,0	Mn: 6,2	Mn: 14,0

II. Fabricación de un material activo catódico comparativo y de los materiales activos catódicos inventivos

Protocolo general:

5 El precursor correspondiente se mezcla con $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$ y $\text{Al}(\text{OH})_3$ en proporciones molares de $\text{Li}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ de 1,05:1, $\text{Al}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ de 0,02:1 y $\text{Zr}:(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ de 0,003:1. La mezcla resultante se vierte en un crisol de alúmina y se calienta a 760 °C en atmósfera de oxígeno (10 intercambios/h) con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min. La mezcla se mantiene a 760 °C durante seis horas y después se enfría a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 10 °C / min y posteriormente se tamiza mediante el uso de una malla de 30 μm .

10 A partir de C-P-CAM.1, se obtiene C-CAM.1.
 A partir de P-CAM-2, se obtiene el comparativo CAM.2.
 A partir de P-CAM-3, se obtiene CAM.3 inventiva.
 A partir de P-CAM-4, se obtiene CAM.4 inventiva.

REIVINDICACIONES

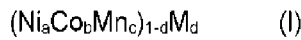
1. Proceso para fabricar un (oxi)hidróxido particulado de TM en el que TM comprende níquel y al menos uno de cobalto y manganeso en el que dicho proceso comprende las etapas de:

- 5 (a) Proporcionar una solución acuosa (α) o dos soluciones de composición diferente (α -b) y (α -d) que contengan cada una sales solubles en agua de Ni y de al menos un metal de transición seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos otro metal seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, y una solución acuosa (β) que contenga un hidróxido de metal alcalino y, opcionalmente, una solución acuosa (γ) que contenga amoníaco,
- 10 (b) combinar una solución (α) -o solución (α -b)- y una solución (β) y, en su caso, una solución (γ) a un valor de pH comprendido entre 12,1 y 13,0, para de este modo crear partículas sólidas de hidróxido que contienen níquel,
- (c) seguir combinando las soluciones (α) -o (α -b)- y (β) y, en su caso, (γ) a un valor de pH en el intervalo de 9,0 a 12,1 y en cualquier caso inferior al valor de pH de la etapa b),
- 15 (d) añadir una solución (α) -o solución (α -d)- y una solución (β) y, en su caso, una solución (γ) a un valor de pH comprendido entre 12,1 y 12,7 y en cualquier caso superior al valor de pH de la etapa c),
- (e) seguir combinando las soluciones (α) -o (α -d)- y (β) y, en su caso, (γ) a un valor de pH en el intervalo de 9,0 a 12,1 y en cualquier caso inferior al valor de pH de la etapa d),

20 en la que la etapa d) tiene una duración comprendida entre temperatura ambiente-0,01 y temperatura ambiente 0,15 y en la que temperatura ambiente es el tiempo de residencia medio del reactor en el que se llevan a cabo las etapas b) a e).

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las etapas (b) a (e) se realizan en un reactor de tanque agitado continuo.

25 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el que el (oxi)hidróxido de TM en partículas se selecciona entre hidróxidos, oxihidróxidos y óxidos de TM, en los que TM es una combinación de metales según la fórmula general (I)



con

- 30 a estando en el intervalo de 0,6 a 0,95,
- b estando en el intervalo de 0,025 a 0,2,
- c estando en el intervalo de 0 a 0,2, y
- d estando en el intervalo de cero a 0,1,
- M se selecciona entre Mg, Al, Ti, Zr, Mo, W, Al, Nb y Ta,

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

35 4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa b) tiene una duración comprendida entre temperatura ambiente 0,03 y temperatura ambiente 0,40, y en el que temperatura ambiente es el tiempo de residencia medio del sistema de reactor en el que se llevan a cabo las etapas b) a e).

5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa d) tiene una duración comprendida entre temperatura ambiente 0,03 y temperatura ambiente-0,10 y en el que temperatura ambiente es el tiempo de residencia medio del sistema de reactor en el que se llevan a cabo las etapas b) a e).

40 6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que las soluciones (α -d) utilizadas en las etapas (d) y (e) tienen una composición diferente en comparación con las soluciones (α -b) utilizadas en las etapas (b) y (c).

45 7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el contenido de níquel de las soluciones (α -d) utilizadas en las etapas (d) y (e) es inferior en comparación con el contenido de níquel de las soluciones (α -b) utilizadas en las etapas (b) y (c).

8. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (d) tiene una duración en el intervalo de 3 a 45 minutos.

50 9. (Oxihidróxido) particulado de TM en el que TM es una combinación de Ni y al menos un metal de transición seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos otro metal seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, en el que dicho oxihidróxido tiene una distribución bimodal del diámetro de las partículas con un máximo relativo entre 2 y 6 μ m y con un máximo relativo entre 8 y 16 μ m, y en el que las partículas de la fracción de partículas más pequeñas tienen un contenido relativo de níquel inferior en comparación con el contenido relativo de níquel de la fracción de partículas más grandes, y en el que el diámetro de las partículas se refiere al diámetro de las partículas secundarias, y en el que las partículas de la fracción de partículas más grandes tienen un gradiente en la

concentración de níquel y en el que el contenido relativo de níquel en la superficie exterior de las partículas secundarias es inferior que en el centro.

10. Partículas de (oxi)hidróxidos de acuerdo con la reivindicación 9, en las que las partículas de la fracción de partículas más pequeñas no tienen un gradiente en la concentración de níquel.
- 5 11. Utilización de (oxi)hidróxidos particulados de acuerdo con la reivindicación 9 o 10 para la fabricación de materiales activos de electrodo para baterías de iones de litio.
12. Proceso para fabricar un material activo para electrodos en el que dicho proceso comprende las etapas de mezclar un (oxi)hidróxido particulado de acuerdo con la reivindicación 9 o 10 con una fuente de litio y tratarlo a una temperatura comprendida entre 650 y 900°C.
- 10 13. Material activo de electrodo de acuerdo con la fórmula general $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ en la que x está comprendido entre -0,03 y +0.1 y TM es una combinación de Ni y al menos un metal de transición seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos otro metal seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, en el que dicho material activo para electrodos tiene una distribución bimodal del diámetro de las partículas con un máximo relativo entre 2 y 6 μm y con un máximo relativo entre 8 y 16 μm , y en el que las partículas de la fracción de partículas más pequeñas tienen un contenido relativo de níquel inferior en comparación con el contenido relativo de níquel de la fracción de partículas más grandes, y en el que el diámetro de las partículas se refiere al diámetro de las partículas secundarias, y en el que las partículas de la fracción de partículas más grandes tienen un gradiente en la concentración de níquel y en el que el contenido relativo de níquel en la superficie exterior de las partículas secundarias es inferior que en el centro.
- 15
- 20 14. Cátodo compuesto por
- (A) al menos un material activo catódico de acuerdo con la reivindicación 13,
 - (B) carbono en forma eléctricamente conductora,
 - (C) al menos un aglutinante.