

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 683**

51 Int. Cl.:

B01J 19/28 (2006.01)

B01J 19/18 (2006.01)

C01D 15/00 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2012 PCT/KR2012/007058**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.08.2013 WO13115446**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2012 E 12867537 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2024 EP 2810706**

54 Título: **Reactor para preparar precursor de óxido de metal de transición compuesto de litio, y método para preparar precursor**

30 Prioridad:

01.02.2012 KR 20120010134

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

04.12.2024

73 Titular/es:

**LG ENERGY SOLUTION, LTD. (100.0%)
Tower 1, 108, Yeoui-daero, Yeongdeungpo-gu
Seoul 07335, KR**

72 Inventor/es:

**PARK, BYUNGCHUN;
KANG, SEONG HOON;
SHIN, HOSUK;
PARK, SANGMIN y
PARK, HONG KYU**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 991 683 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

Reactor para preparar precursor de óxido de metal de transición compuesto de litio, y método para preparar precursor

Campo técnico

La presente invención se refiere a un método para preparar partículas de hidróxido de metal de transición compuesto.

Antecedentes

El desarrollo tecnológico y la demanda incrementada de equipos móviles han conducido a un rápido incremento de la demanda de baterías secundarias como fuentes de energía. Entre estas baterías secundarias, las baterías secundarias de litio que tienen alta densidad de energía y voltaje, larga vida útil y baja autodescarga están disponibles comercialmente y se utilizan ampliamente.

Entre los componentes de las baterías secundarias de litio, un material activo de cátodo tiene una función importante en la determinación de la capacidad y el rendimiento de las baterías.

El óxido de litio y cobalto (LiCoO_2) que tiene propiedades físicas superiores, tal como características superiores de ciclo, se usa en general como un material activo de cátodo. Sin embargo, el cobalto utilizado para LiCoO_2 es un metal, llamado "metal raro", que está a baja concentración en depósitos y se produce en áreas limitadas, por lo que tiene un suministro inestable. Además, el LiCoO_2 es desventajosamente costoso debido al suministro inestable de cobalto y a la demanda incrementada de baterías secundarias de litio.

En estas circunstancias, se han realizado continuamente investigaciones asociadas con materiales activos de cátodo que son capaces de reemplazar el LiCoO_2 . Los sustitutos representativos incluyen óxidos de metales de transición compuestos de litio que contienen dos o más metales de transición de níquel (Ni), manganeso (Mn) y cobalto (Co).

El óxido de metal de transición compuesto de litio exhibe propiedades electroquímicas superiores a través de la combinación de alta capacidad de óxido de litio y níquel (LiNiO_2), estabilidad térmica y bajo precio de manganeso en óxido de litio y manganeso de estructura estratificada (LiMnO_2), y propiedades electroquímicas estables de LiCoO_2 , pero no es fácil de sintetizar a través de una reacción sólida simple.

Por consiguiente, el óxido de metal de transición compuesto de litio se prepara al preparar por separado un precursor de metal de transición compuesto que contiene dos o más metales de transición de níquel (Ni), manganeso (Mn) y cobalto (Co) utilizando un método de solución coloidal, un método hidrotérmico, pirólisis por pulverización, coprecipitación o similares, al mezclar el metal de transición compuesto con un precursor de litio, seguido por mezcla y cocción a alta temperatura.

En términos de costo y eficiencia de producción, un precursor de metal de transición compuesto en general se prepara por coprecipitación.

En los métodos convencionales, los precursores de metal de transición compuesto se prepararon por coprecipitación, con base en la investigación que se enfoca en la formación de partículas esféricas, tal como la optimización del tamaño de partícula, a fin de preparar óxido de metal de transición compuesto de litio que exhibe una capacidad de descarga, vida útil, y características de tasa superiores cuando se usa como un material activo de cátodo. Las propiedades de estructura de los precursores de metal de transición compuesto, así como la formación de partículas esféricas de los mismos, son considerablemente importantes.

Sin embargo, un reactor de coprecipitación convencional, por ejemplo, un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) tiene un problema de bajo tiempo de retención necesario para controlar la estructura de los precursores de metal de transición compuesto.

Además, debido al largo tiempo de retención, las partículas de precursor preparadas usando un reactor de coprecipitación convencional tienen una amplia distribución de tamaño de partícula y una forma de partícula no uniforme y contienen una gran cantidad de impurezas.

Además, en un caso en el que las partículas de precursor se preparan usando un reactor de coprecipitación convencional, es desventajosamente difícil ajustar el tamaño de partícula medio de las partículas de precursor a un nivel menor que $6\ \mu\text{m}$.

KR 20110099935 A divulga un reactor de Taylor-Couette para la preparación de soluciones de sales de metal para baterías secundarias de litio, en donde la distancia entre el cilindro interno y el cilindro externo está dentro del

intervalo de 0,1 y 100 cm.

Divulgación

5 Problema técnico

Por lo tanto, la presente invención se ha hecho para resolver los problemas anteriores y otros problemas técnicos que aún no se han resuelto.

- 10 Como resultado de una variedad de estudios y experimentos extensos e intensivos, los inventores de la presente invención han descubierto que, cuando se preparan pares de vórtices en forma de anillo que giran en direcciones opuestas en áreas de reacción que se optimizan en la preparación de un precursor de óxido de metal de transición compuesto de litio para baterías secundarias de litio, se puede reducir considerablemente el tiempo de retención y se pueden preparar partículas de precursor uniformes que tienen una distribución de tamaño de partícula estrecha y un tamaño de partícula medio pequeño. Con base en este descubrimiento, se ha completado la presente invención.

Solución técnica

- 20 La presente invención proporciona un método para preparar partículas de hidróxido compuesto de metal de transición usando un reactor que tiene una estructura cerrada que comprende:

un cilindro hueco estacionario;

- 25 un cilindro giratorio que tiene el mismo eje que el cilindro hueco estacionario y un diámetro exterior más pequeño que un diámetro interior del cilindro hueco estacionario;

un motor eléctrico para generar potencia, lo que permite la rotación del cilindro giratorio;

un área de reacción de rotación colocada entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio, en donde los pares de vórtices en forma de anillo que se arreglan uniformemente en una dirección de eje de rotación y giran en direcciones opuestas se forman en el área de reacción de rotación; y

- 30 dos o más entradas a través de las cuales se alimenta un fluido reactivo en el área de reacción de rotación y una salida a través de la cual se descarga el fluido reactivo desde el área de reacción de rotación, en donde una relación de una distancia entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio al radio exterior del cilindro giratorio es mayor que 0,05 y menor que 0,4,

- 35 el método que comprende: inyectar materias primas que comprenden una solución acuosa de dos o más sales de metal de transición y una solución acuosa de un aditivo formador de complejos, y una solución acuosa básica para mantener el pH de una solución acuosa de las materias primas dentro de un intervalo de 10 a 12, en el área de reacción de rotación del reactor a través de la entrada; y

realizar la reacción de coprecipitación en una atmósfera sin nitrógeno durante 1 a 6 horas,

- 40 en donde una viscosidad cinemática del fluido reactivo es de 0,4 a 400 cP y la potencia consumida por peso unitario del mismo es de 0,05 a 100 W/kg, en donde un número de Reynolds crítico de los pares de vórtices es de 300 o más, y

- 45 en donde las partículas de hidróxido compuesto de metal de transición preparadas tienen un tamaño de partícula medio de 1 μm a 5 μm .

Las realizaciones adicionales se divulgan en las reivindicaciones dependientes.

- 50 Cuando se prepara un hidróxido de metal de transición compuesto usando un reactor de coprecipitación convencional, por ejemplo, CSTR, se requiere un tiempo de retención largo de aproximadamente 6 horas o más.

Entre tanto, cuando se prepara hidróxido de metal de transición compuesto usando el método de la presente invención, se requiere un tiempo de retención de aproximadamente 6 horas como máximo y exhibe un incremento de aproximadamente 1,5 a 10 veces en la cantidad de producción por volumen unitario del reactor, en comparación al CSTR.

- 60 El efecto se puede obtener cuando la relación de la distancia entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio al diámetro exterior del cilindro giratorio es mayor que 0,05. Específicamente, cuando la relación de la distancia entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio al diámetro exterior del cilindro giratorio es de 0,05 o menos, la distancia entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio es excesivamente fina, lo que hace imposible la producción. Además, aunque la producción es posible, desventajosamente, se disminuye un volumen activo de área de reacción de rotación de los pares de vórtices producidos y, por lo tanto, se disminuye en gran medida el tiempo de retención.

- 65 Entre tanto, un par de vórtices sirve sustancialmente como un CSTR fino, y los pares de vórtices arreglados

uniformemente a lo largo del eje de rotación desempeñan de esta manera la misma función que los CSTR finos conectados. Conforme incrementa el número de pares de vórtices, se potencia la fluidez.

Sin embargo, puesto que el tamaño de un par de vórtices es sustancialmente similar a la distancia entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio, conforme incrementa la relación de la distancia entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio al diámetro exterior del cilindro giratorio, o aumenta la distancia entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio, el número de pares de vórtices en el reactor ("número de CSTR") disminuye gradualmente.

Por consiguiente, cuando la relación de la distancia entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio al diámetro exterior del cilindro giratorio es 0,4 o mayor, la formación de partículas de precursor uniformes que tienen una distribución de tamaño de partícula estrecha y un tamaño de partícula medio pequeño debido a la baja fluidez de los pares de vórtices es más difícil que cuando la relación de la distancia entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio al diámetro externo del cilindro giratorio es mayor que 0,05 y menor que 0,4.

Además, cuando la relación de la distancia entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio al diámetro exterior del cilindro giratorio es de 0,4 o más, no se observan propiedades de vórtice continuo de pares de vórtices en forma de anillo (vórtice de "flujo laminar"), vórtices de onda, vórtices de onda modulada y vórtices de flujo turbulento, que se arreglan uniformemente a lo largo de la dirección del eje de rotación y giran en direcciones opuestas y la transición de la región de vórtice del flujo laminar a la región de vórtice del flujo turbulento se presenta inmediatamente debido a un incremento en la velocidad de rotación del cilindro giratorio. Por esta razón, la fluidez de los pares de vórtices se deteriora y la producción de partículas de precursor uniformes que tienen una distribución de tamaño de partícula estrecha y un tamaño de partícula medio pequeño es, por lo tanto, difícil.

Es decir, el hidróxido de metal de transición compuesto preparado usando el método de la presente invención se prepara como partículas de precursor uniformes que tienen una distribución de tamaño de partícula pequeña y un tamaño de partícula medio pequeño, en comparación al hidróxido de metal de transición compuesto preparado usando CSTR, pero este control de la distribución de tamaño de partícula y el tamaño de partícula medio se puede obtener cuando la relación de la distancia entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio al diámetro exterior del cilindro giratorio es menor que 0,4.

El reactor se diseña de manera óptima para la preparación de un precursor de óxido de metal de transición compuesto de litio, es decir, hidróxido de metal de transición, para baterías secundarias de litio. En este caso, una viscosidad cinemática del fluido reactivo es de 0,4 a 400 cP, y la potencia consumida por peso unitario es de 0,05 a 100 W/kg. La potencia consumida por peso unitario se define como una velocidad de agitación del cilindro giratorio.

Un número de Reynolds crítico en el que se generan los pares de vórtices es de aproximadamente 300. Los pares de vórtices se forman sobre toda la superficie del área de reacción de rotación, puesto que los fluidos que fluyen entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio que tienen el mismo eje tienden a recorrer en la dirección del cilindro hueco estacionario debido a la fuerza centrífuga y, por lo tanto, se vuelven inestables cuando el número de Reynolds es 300 o más.

El reactor permite la producción de partículas de precursor uniformes que tienen un tamaño de partícula más pequeño, en comparación a un caso del reactor de CSTR, usando pares de vórtices en forma de anillo.

Específicamente, el hidróxido de metal de transición compuesto preparado usando CSTR tiene un tamaño de partícula medio máximo de $6\ \mu\text{m}$ a $10\ \mu\text{m}$, pero el método de la presente invención permite la preparación de partículas de precursor que tienen un tamaño de partícula medio menor que $6\ \mu\text{m}$. Además, el hidróxido de metal de transición compuesto preparado usando el método de la presente invención tiene una distribución de tamaño de partícula más pequeña que el hidróxido de metal de transición compuesto preparado usando CSTR. Un coeficiente de variación convertido a partir de esta distribución de tamaño de partícula está dentro de un intervalo de 0,2 a 0,7. Un coeficiente de variación es un valor obtenido al dividir una desviación estándar por un diámetro de partícula medio (D50).

El hidróxido de metal de transición compuesto tiene un tamaño de partícula medio de 1 a $5\ \mu\text{m}$. En este caso, el coeficiente de variación puede estar dentro de un intervalo de 0,2 a 0,7.

Entre tanto, la entrada y/o salida incluye una estructura que incluye dos o más entradas y/o salidas, y más específicamente, incluye una estructura en la que dos o más entradas y/o salidas se separan entre sí en el cilindro estacionario por una distancia predeterminada.

En una realización específica de la presente invención, el reactor puede incluir una entrada y una salida, y en algunos casos, incluir dos o más entradas arregladas por una distancia predeterminada en la dirección de salida.

Como tal, en un caso en el que las dos o más entradas se arreglan en la dirección de salida por una distancia

predeterminada, las materias primas se pueden inyectar en una entrada y los materiales de recubrimiento se pueden inyectar en la otra entrada.

Además, el cilindro giratorio tiene una superficie exterior proporcionada con protuberancias para facilitar la mezcla de reactivos.

Las partículas de hidróxido de metal de transición compuesto se pueden obtener a través de la salida.

Preferentemente, la sal de metal de transición tiene aniones que se degradan fácilmente y son volátiles durante la cocción, y puede ser sulfato o nitrato. Los ejemplos de las sales de metal de transición incluyen, pero no se limitan a, uno o dos o más seleccionados del grupo que consta de sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso, nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de manganeso.

Además, los ejemplos de la solución acuosa básica incluyen una solución acuosa de hidróxido de sodio, una solución acuosa de hidróxido de potasio, una solución acuosa de hidróxido de litio y similares. Preferentemente, la solución acuosa básica puede ser una solución acuosa de hidróxido de sodio, pero no se limita a la misma.

En una realización preferida, la solución acuosa de materias primas puede comprender además un aditivo y/o carbonato alcalino que puede formar un complejo con un metal de transición. El aditivo puede ser, por ejemplo, un donador de iones de amonio, un compuesto de etilendiamina, un compuesto de ácido cítrico o similares. Los ejemplos del donante de iones de amonio incluyen amoníaco acuoso, una solución acuosa de sulfato de amonio, una solución acuosa de nitrato de amonio y similares. El carbonato alcalino se puede seleccionar del grupo que consta de carbonato de amonio, carbonato de sodio, carbonato de potasio y carbonato de litio. En algunos casos, también se puede utilizar una combinación de dos o más de estos carbonatos alcalinos.

Las cantidades del aditivo añadido y el carbonato alcalino se pueden seleccionar adecuadamente, teniendo en cuenta la cantidad de sales que contienen metales de transición, el pH y similares.

Los inventores de la presente solicitud identificaron que la cantidad de aditivo formador de complejos, por ejemplo, solución acuosa de amoníaco, se puede reducir, cuando el hidróxido de metal de transición compuesto se prepara de acuerdo con el método de preparación de la presente invención.

En una realización específica de la presente invención, la solución acuosa de amoníaco se adiciona en una cantidad de 5 a 90% en mol, con base en la cantidad total de dos o más sales de metal de transición.

En comparación a un caso en el que el hidróxido de metal de transición compuesto se prepara usando CSTR, un caso en el que el hidróxido de metal de transición compuesto se prepara sólo usando aproximadamente 60% de un aditivo, de acuerdo con el método de preparación de la presente invención, puede proporcionar óxido de metal de transición compuesto de litio a un costo relativamente bajo.

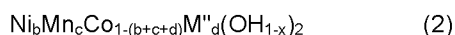
El hidróxido de metal de transición compuesto puede ser un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación:



en donde M comprende dos o más seleccionados del grupo que consta de Ni, Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr y metales de transición del segundo período; y $0 \leq x \leq 0,8$.

En la fórmula 1, M comprende dos o más seleccionados de los elementos definidos anteriormente. En una realización preferida, M comprende uno o más metales de transición seleccionados del grupo que consta de Ni, Co y Mn, y está compuesto tal que el óxido de metal de transición compuesto de litio pueda exhibir al menos una propiedad física de los metales de transición. De manera particularmente preferente, M comprende dos metales de transición seleccionados del grupo que consta de Ni, Co y Mn, o todos ellos.

Como una realización preferida de un compuesto en el que M comprende Ni, Co, Mn o similares, se puede utilizar un compuesto representado por la fórmula 2 a continuación.



en donde $0,3 \leq b \leq 0,9$, $0,1 \leq c \leq 0,6$, $0 \leq d \leq 0,1$, $b+c+d \leq 1$, $0 \leq x \leq 0,8$ y M'' es uno, o dos o más seleccionados del grupo que consta de Al, Mg, Cr, Ti y Si. Es decir, el compuesto de la fórmula 1 puede ser un compuesto de la fórmula 2 que comprende Ni, Co y Mn y se sustituye parcialmente por uno, o dos o más seleccionados del grupo que consta de Al, Mg, Cr, Ti y Si.

El compuesto de la fórmula 2 contiene un alto contenido de Ni y, por lo tanto, se usa de manera particularmente preferente en la preparación de un material activo de cátodo de alta capacidad para baterías secundarias de litio.

El hidróxido de metal de transición compuesto tiene una cristalinidad superior en comparación al hidróxido de metal de transición compuesto usando CSTR. Específicamente, se puede evaluar la cristalinidad, con base en el contenido de impurezas derivadas de sales de metal de transición para preparar hidróxido de metal de transición.

5 Los inventores de la presente solicitud demostraron que el hidróxido de metal de transición compuesto contiene 0,4% en peso o menos de impurezas derivadas de sales de metal de transición para preparar hidróxido de metal de transición, con base en el peso total de las partículas de hidróxido de metal de transición compuesto.

10 La impureza puede ser un ion salino que contiene un ion sulfato (SO_4^{2-}). La sal de metal de transición derivada del ion de sal que contiene ion sulfato (SO_4^{2-}) puede ser sulfato y los ejemplos de sulfato incluyen sulfato de níquel, sulfato de cobalto, sulfato de manganeso y similares. El sulfato se puede utilizar solo o en combinación de dos o más de los mismos.

15 En algunos casos, el ion de sal que contiene ion sulfato (SO_4^{2-}) puede contener además un ion de nitrato (NO_3^-) y el ion de nitrato se puede derivar de sales de metal de transición que incluyen nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de manganeso.

20 Más preferentemente, el contenido del ion de sal que contiene ion sulfato (SO_4^{2-}) es 0,3 a 0,4% en peso, con base en el peso total de las partículas de hidróxido de metal de transición compuestas.

Los métodos para medir el contenido presente en el precursor se pueden variar y, preferentemente, se puede utilizar la detección utilizando cromatografía iónica definida a continuación.

25 La presente invención también proporciona óxido de metal de transición compuesto de litio preparado por cocción de las partículas de precursor junto con un precursor de litio.

30 Las condiciones de reacción del precursor de metal de transición y el material que contiene litio para la preparación de óxido de metal de transición compuesto de litio son bien conocidas en la técnica y se omite una descripción detallada de las mismas en la presente.

El precursor de litio se puede utilizar sin limitación particular y los ejemplos de los mismos incluyen hidróxido de litio, carbonato de litio, óxido de litio y similares. Preferentemente, el precursor de litio es carbonato de litio (Li_2CO_3) y/o hidróxido de litio (LiOH).

35 Entre tanto, el manganeso (Mn) se oxida fácilmente y se convierte en Mn^{3+} . Por ejemplo, Mn^{3+} hace difícil la formación de óxido compuesto homogéneo con Ni^{2+} . Por esta razón, los métodos de coprecipitación convencionales incluyen la introducción adicional de aditivos para impedir la formación de óxido de Mn. Puesto que el método de preparación de acuerdo con la presente invención se realiza en un reactor sellado, se puede eliminar el riesgo de formación de óxido de Mn provocado por la incorporación de aire exterior en la solución de reacción.

40 Por consiguiente, de manera ventajosa, el método de preparación de acuerdo con la presente invención se realiza en una atmósfera sin nitrógeno sin adicionar un agente reductor, por ejemplo, nitrógeno, reduciendo de esta manera ventajosamente los costos de adición de nitrógeno y mejorando la eficiencia de proceso.

Efectos de la invención

50 Como se desprende de lo anterior, el método de la presente invención es efectivo para reducir el tiempo de retención y proporcionar partículas de precursor uniformes que tienen un tamaño pequeño.

Además, el método de preparación de acuerdo con la presente invención proporciona partículas de precursor que tienen un bajo contenido de impurezas y alta cristalinidad.

55 Como resultado, las partículas de precursor preparadas por el método de preparación de acuerdo con la presente invención son efectivas para mejorar la reactividad con precursores de litio, reducir la temperatura de horneado del óxido de metal de transición compuesto de litio, y mejorar las propiedades electroquímicas tal como las características de tasa y las características de baja temperatura.

60 Además, el método de preparación de acuerdo con la presente invención reduce el consumo de energía por volumen unitario y proporciona un óxido de metal de transición compuesto de litio a un bajo costo debido al uso de cantidades relativamente pequeñas de aditivos formadores de complejos.

Breve descripción de los dibujos

65 La figura 1 es una vista lateral esquemática que ilustra un reactor utilizado de acuerdo con una realización de la

presente invención;

La figura 2 es una vista esquemática que ilustra comportamientos de flujo de pares de vórtices en forma de anillo y fluidos de reactivos generados en el área de reacción de rotación del reactor de la figura 1;

La figura 3 es una vista lateral esquemática que ilustra un reactor utilizado de acuerdo con otra realización de la presente invención;

La figura 4 es una gráfica que muestra la comparación en potencia consumida por peso unitario entre un CSTR y un reactor utilizado de acuerdo con la presente invención;

La figura 5 es una gráfica que muestra una distribución de tamaño de partícula de partículas de precursor (diámetro de partícula medio (D50) : $4,07 \mu\text{m}$) del ejemplo 1;

Las figuras 6A y 6B son imágenes de SEM del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, como ejemplos específicos de la presente invención; y

La figura 7 es una gráfica que muestra las propiedades electroquímicas de las baterías secundarias de litio preparadas de acuerdo con el método de acuerdo con una realización de la presente invención.

Mejor modo

Ahora, la presente invención se describirá en más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. La figura 1 es una vista lateral esquemática que ilustra un reactor utilizado de acuerdo con una realización de la presente invención, la figura 2 es una vista esquemática que ilustra comportamientos de flujo de pares de vórtices en forma de anillo y fluidos de reactivos generados en el área de reacción de rotación del reactor de la figura 1, y la figura 3 es una vista lateral esquemática que ilustra un reactor utilizado de acuerdo con otra realización de la presente invención.

Con referencia a la figura 1, un reactor 100 para preparar un precursor de óxido de metal de transición compuesto de litio para baterías secundarias de litio utilizadas de acuerdo con la presente invención incluye un cilindro giratorio 120 montado en el cilindro hueco estacionario 110, en donde el cilindro giratorio 120 tiene el mismo eje de rotación que el cilindro hueco estacionario 110 y tiene un diámetro exterior ($2 \times r_2$) más pequeño que un diámetro interno ($2 \times r_1$) del cilindro hueco estacionario, el área de reacción de rotación se forma entre el cilindro hueco estacionario 110 y el cilindro giratorio 120, una pluralidad de entradas 140, 141 y 142, a través de las cuales los fluidos de reactivos se inyectan en el área de reacción de rotación, y una salida 150, a través de la cual los fluidos de reactivos se descargan desde el área de reacción de rotación, se forman en el cilindro hueco estacionario 110, y un motor eléctrico 130 para generar potencia, que permite la rotación del cilindro giratorio 120, se proporciona en un lado del cilindro hueco estacionario 110.

Una relación (d/r_2) de la distancia (d) entre el cilindro hueco estacionario 110 y el cilindro giratorio 120 al diámetro exterior (r_2) del cilindro giratorio 120 determina un volumen efectivo del área de reacción de rotación.

Con referencia a las figuras 1 y 2, cuando el cilindro giratorio 120 se hace girar por la potencia generada desde el motor eléctrico 130 y un número de Reynolds alcanza un nivel crítico, los fluidos de reactivos tal como solución acuosa de hidróxido de metal de transición compuesto, solución acuosa de amoníaco y una solución acuosa de hidróxido de sodio inyectada en el área de reacción de rotación a través de las entradas 140, 141 y 142 reciben fuerza centrífuga en la dirección del cilindro hueco estacionario 110 desde el cilindro giratorio 120 y, por lo tanto, se vuelven inestables. Como resultado, los pares de vórtices en forma de anillo 160 que giran en direcciones opuestas a lo largo de la dirección del eje de rotación se arreglan uniformemente.

La longitud de los pares de vórtices en forma de anillo 160 en una dirección de gravedad es sustancialmente equivalente a la distancia (d) entre el cilindro hueco estacionario 110 y el cilindro giratorio 120.

A fin de impedir la permeación de aire en la separación entre un eje de rotación y un anillo de soporte durante la rotación del cilindro giratorio 120, el eje de rotación se puede sellar usando un material de sellado tal como una junta tórica.

Con referencia a las figuras 1 y 3, los materiales de reactivo tal como solución acuosa de sal de metal de transición, solución acuosa de amoníaco y solución acuosa de hidróxido de sodio se pueden inyectar a través de la entrada 140 en el área de reacción de rotación y diferentes clases de materiales tal como materiales de recubrimiento se pueden inyectar a través de la entrada 141 o la entrada 142 en el área de reacción de rotación.

Como se muestra en la figura 3, un reactor utilizado de acuerdo con otra realización de la presente invención incluye tanques de almacenamiento 180 y 181 para almacenar fluidos de reactivos tal como una solución acuosa de sal de metal de transición, una solución acuosa de amoníaco y una solución acuosa de hidróxido de sodio, y

una bomba de dosificación 170 para controlar una cantidad de fluidos de reactivos inyectados en el área de reacción de rotación.

La solución acuosa de sal de metal de transición se puede inyectar en el área de reacción de rotación usando la bomba de dosificación 170, en tanto que se toma en consideración el tiempo de retención, la solución acuosa de hidróxido de sodio se puede inyectar de manera variable en el área de reacción de rotación usando la bomba de dosificación 170 tal que el pH se mantenga a un nivel predeterminado, y la solución acuosa de amoníaco se puede suministrar continuamente a través de la bomba de dosificación 170.

Después de la terminación de la reacción, el hidróxido de metal de transición compuesto se obtiene a través de la salida 150.

El reactor 100 puede incluir además un intercambiador de calor montado en el cilindro hueco estacionario 110, para controlar una temperatura de reacción en el proceso de mezcla de fluidos de reactivos usando pares de vórtices 160 en el área de reacción de rotación entre el cilindro hueco estacionario 110 y el cilindro giratorio 120, y el intercambiador de calor se puede seleccionar de intercambiadores de calor bien conocidos en la técnica a la cual pertenece la presente invención.

La figura 4 es una gráfica que muestra la comparación en potencia consumida por peso unitario entre un CSTR y un reactor utilizado de acuerdo con la presente invención. Un CSTR de 4L consume una potencia de rotación de 1.200 a 1.500 rpm para obtener un tamaño de partícula deseado en la síntesis de precursor. Esta potencia es de aproximadamente 13 a 27 W/kg, cuando se convierte en una potencia de rotación por peso unitario (región A). Entre tanto, el reactor de 0,5 L utilizado de acuerdo con la presente invención permite la síntesis de precursor que tienen un tamaño de partícula deseado en un intervalo de potencia de rotación de 600 a 1,400 rpm. Esta potencia es de aproximadamente 1 a 8 W/kg, cuando se convierte en una potencia de rotación por peso unitario (región B).

Es decir, el reactor permite la síntesis de precursor que tienen el tamaño de partícula deseado usando una menor potencia de agitación por peso unitario, en comparación a CSTR. Esto significa que el reactor tiene una eficiencia de agitación superior en comparación al CSTR.

Ejemplo 1

Se mezclaron sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso en una relación (relación molar) de 0,50 : 0,20 : 0,30, se preparó una solución acuosa de metal de transición 1,5 M y entonces se preparó una solución acuosa de hidróxido de sodio 3 M. Como la solución de amoníaco, se preparó una solución acuosa en la que los iones de amonio se disuelven al 25% en peso.

La solución acuosa de metal de transición preparada se inyectó en el reactor usando la bomba de dosificación durante un tiempo de retención de una hora. La solución acuosa de hidróxido de sodio se inyectó de manera variable utilizando una bomba de dosificación tal que el pH se mantenga a 11,0. La solución acuosa de amoníaco se suministró continuamente a una concentración de 30% en mol, con base en la solución acuosa de metal de transición.

El tiempo de retención medio fue de una hora, la reacción se continuó durante 20 horas después de alcanzarse en un estado normal, y el precursor de metal de transición compuesto de níquel-cobalto-manganeso resultante se lavó con agua destilada varias veces, y se secó en un secador de temperatura constante a 120 °C durante 24 horas, para preparar un precursor de metal de transición compuesto de níquel-cobalto-manganeso.

Ejemplo 2

Se preparó un precursor de metal de transición compuesto de níquel-cobalto-manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que las cantidades de suministro se cambiaron a fin de ajustar el tiempo de retención a 2 horas.

Ejemplo 3

Se preparó un precursor de metal de transición compuesto de níquel-cobalto-manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que las cantidades de suministro se cambiaron a fin de ajustar el tiempo de retención a 3 horas.

Ejemplo 4

Se preparó un precursor de metal de transición compuesto de níquel-cobalto-manganeso de la misma manera que en el ejemplo 1, excepto que las cantidades de suministro se cambiaron a fin de ajustar el tiempo de retención a 6 horas.

Ejemplo Comparativo 1

Se preparó un precursor de metal de transición compuesto de níquel-cobalto-manganeso de la misma manera que en el ejemplo 4, excepto que se usó un reactor de tanque agitado continuo (CSTR) y se adicionó una solución acuosa de amoníaco a una concentración del 50% en mol de la solución acuosa de metal de transición.

Ejemplo experimental 1 - Comparación en cantidad de producción por volumen de reactor de acuerdo con el tiempo de retención

Las cantidades de producción de acuerdo con los volúmenes de los reactores utilizados en los ejemplos 1 a 4 y el ejemplo comparativo 1 se compararon y los resultados obtenidos de esta manera se muestran en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

	Tiempo de retención	Cantidad de producción por volumen de reactor (g/L-hr)
Ejemplo. 1	1 hora	55,4
Ejemplo 2	2 horas	27,7
Ejemplo 3	3 horas	18,5
Ejemplo 4	6 horas	9,2
Ejemplo Comparativo 1	6 horas	6,1

<Ejemplo experimental 2 - Análisis de contenido de impurezas

Se dosificaron exactamente 0,01 g del precursor de metal de transición preparado y se adicionaron a un tubo Corning de 50 mL, y se le adicionó una pequeña cantidad de ácido gota a gota al mismo, seguido por mezcla en tanto que se agitaba. Cuando la muestra mezclada se disolvió completamente y era de color transparente, se midió una concentración de SO_4 en la muestra utilizando un cromatógrafo de iones (DX500, modelo producido por Dionex Corp.). A continuación, los resultados así obtenidos se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2

	Tiempo de retención	Concentración de SO_4 (% en peso)
Ejemplo 1	1 hora	0,40
Ejemplo 2	2 horas	0,38
Ejemplo 3	3 horas	0,34
Ejemplo 4	6 horas	0,30
Ejemplo Comparativo 1	6 horas	0,45

Ejemplo experimental 3 - Gráfica de distribución de tamaño de partícula

La figura 5 es una gráfica que muestra una distribución de tamaño de partícula de partículas de precursor (diámetro de partícula medio (D50): $4,07 \mu\text{m}$) del ejemplo 1, y las figuras 6A y 6B son imágenes de SEM del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, como ejemplos específicos de la presente invención.

La siguiente tabla 3 muestra los tamaños de partícula medios (D50) y el coeficiente de variación de partículas de precursor del ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1. Se puede ver a partir de la tabla 3 que las partículas de precursor del ejemplo 1 tenían un diámetro de partícula medio de $5 \mu\text{m}$ o menos, y el coeficiente de variación de las mismas tenía una distribución individual de 0,375. Por otra parte, las partículas de precursor del ejemplo comparativo 1 tuvieron un diámetro de partícula medio mayor a $8 \mu\text{m}$, y el coeficiente de variación del mismo fue de 0,706. Las partículas de precursor del ejemplo comparativo 1 exhibieron una mala distribución única, en comparación a las partículas de precursor del ejemplo 1.

Tabla 3

	Tamaño de partícula medio (D50)	C.V.
Ejemplo 1	$4,07 \mu\text{m}$	0,375
Ejemplo Comparativo 1	$9,46 \mu\text{m}$	0,706

Ejemplo experimental 4 - Producción de celdas de moneda y evaluación de propiedades electroquímicas

Los precursores de metal de transición preparados y Li_2CO_3 se mezclaron en una relación (relación en peso) de 1 : 1, se calentó a una velocidad de elevación de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y se horneó a 920°C durante 10 horas para preparar un polvo de óxido de metal de transición compuesto de litio (material activo de cátodo). El polvo de material activo de cátodo preparado de esta manera se mezcló con Denka como un agente conductor y KF 1100 como agente de unión en una relación en peso de 95 : 2,5 : 2,5 para preparar una suspensión espesa, y la suspensión espesa se recubrió uniformemente sobre una lámina de Al con un espesor de $20\ \mu\text{m}$. El material recubierto se secó a 130°C para producir un cátodo para baterías secundarias de litio.

Se produjeron 2032 celdas de moneda utilizando el cátodo para las baterías secundarias de litio producidas de esta manera, una lámina de metal de litio como un contraelectrodo (ánodo), una membrana de polietileno (Celgard, espesor: $20\ \mu\text{m}$) como una membrana de separación, y un electrolito líquido en el que se disolvió LiPF_6 1M en un solvente mixto que contiene carbonato de etileno, carbonato de dimetileno y carbonato de dietilo en una relación de 1 : 2 : 1.

Para las celdas de moneda, las propiedades eléctricas del material activo del cátodo se evaluaron utilizando un analizador electroquímico (Toyo System, Toscat 3100U) a 3,0 a 4,25V. Los resultados así obtenidos se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

	Capacidad de descarga inicial (mAh/g)	Eficiencia inicial (%)	2C/0,1C (%)
Ejemplo 1	168,3	89,8	88,5
Ejemplo 2	167,3	89,1	87,9
Ejemplo 3	166,9	89,4	87,8
Ejemplo 4	166,8	89,6	87,0
Ejemplo Comparativo 1	165,2	87,6	85,2

REIVINDICACIONES

1. Un método para preparar partículas de hidróxido compuesto de metal de transición usando un reactor que tiene una estructura cerrada que comprende:

un cilindro hueco estacionario;
 un cilindro giratorio que tiene el mismo eje que el cilindro hueco estacionario y un diámetro exterior más pequeño que un diámetro interior del cilindro hueco estacionario;
 un motor eléctrico para generar potencia, lo que permite la rotación del cilindro giratorio;
 un área de reacción de rotación colocada entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio, en donde los pares de vórtices en forma de anillo que se arreglan uniformemente en una dirección de eje de rotación y giran en direcciones opuestas se forman en el área de reacción de rotación; y
 dos o más entradas a través de las cuales se alimenta un fluido reactivo en el área de reacción de rotación y una salida a través de la cual se descarga el fluido reactivo desde el área de reacción de rotación, en donde una relación de una distancia entre el cilindro hueco estacionario y el cilindro giratorio al radio exterior del cilindro giratorio es mayor que 0,05 y menor que 0,4,
 el método que comprende:

inyectar materias primas que comprenden una solución acuosa de dos o más sales de metal de transición y una solución acuosa de un aditivo formador de complejos, y una solución acuosa básica para mantener el pH de una solución acuosa de las materias primas dentro de un intervalo de 10 a 12, en el área de reacción de rotación del reactor a través de la entrada; y
 realizar la reacción de coprecipitación en una atmósfera sin nitrógeno durante 1 a 6 horas, en donde una viscosidad cinemática del fluido reactivo es de 0,4 a 400 cP y la potencia consumida por peso unitario del mismo es de 0,05 a 100 W/kg, en donde un número de Reynolds crítico de los pares de vórtices es de 300 o más, y
 en donde las partículas de hidróxido compuesto de metal de transición preparadas tienen un tamaño de partícula medio de 1 μm a 5 μm .

2. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde las dos o más entradas se arreglan en una línea por una distancia predeterminada en una dirección de la salida.

3. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la solución acuosa de un aditivo formador de complejos está presente en una cantidad de 0,01 a 10% en peso, con base en la cantidad total de las dos o más sales de metal de transición.

4. El método de acuerdo con la reivindicación 3, donde la solución acuosa de un aditivo formador de complejos es una solución acuosa de amoníaco.

5. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde la sal de metal de transición es sulfato y/o nitrato.

6. El método de acuerdo con la reivindicación 5, donde el sulfato comprende uno o dos o más seleccionados del grupo que consta de sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso, y el nitrato comprende uno o dos o más seleccionados del grupo que consta de nitrato de níquel, nitrato de cobalto y nitrato de manganeso.

7. El método de acuerdo con la reivindicación 1, donde el hidróxido compuesto de metal de transición es un compuesto representado por la fórmula 1 a continuación:



en donde M comprende dos o más seleccionados del grupo que consta de Ni, Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr y metales de transición del segundo período; y $0 \leq x \leq 0,8$.

8. El método de acuerdo con la reivindicación 7, donde M comprende dos clases de metales de transición o todos seleccionados del grupo que consta de Ni, Co y Mn.

DIBUJOS

FIG. 1

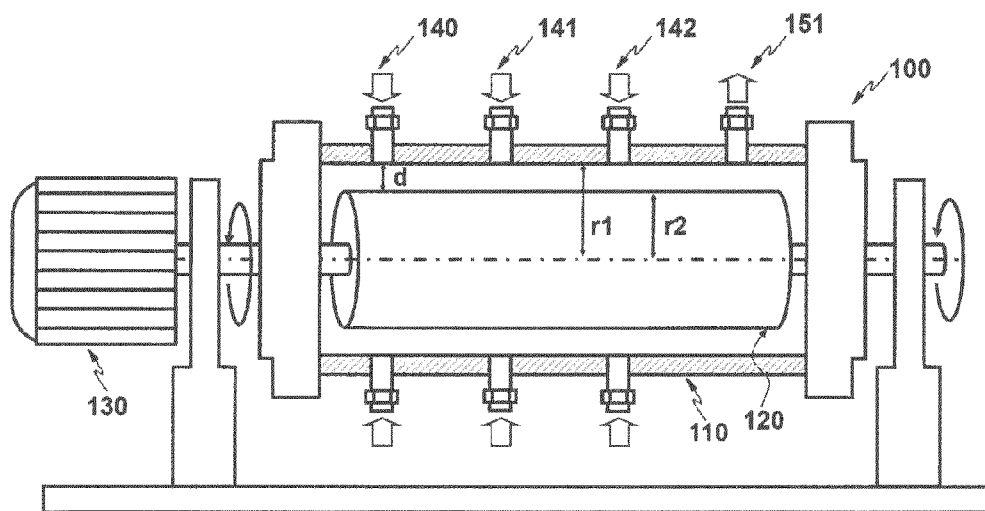


FIG. 2

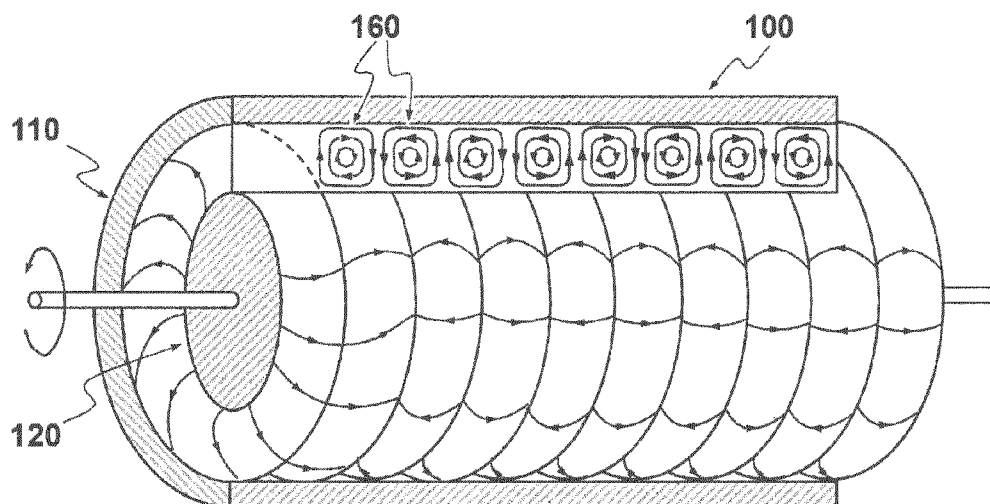


FIG. 3

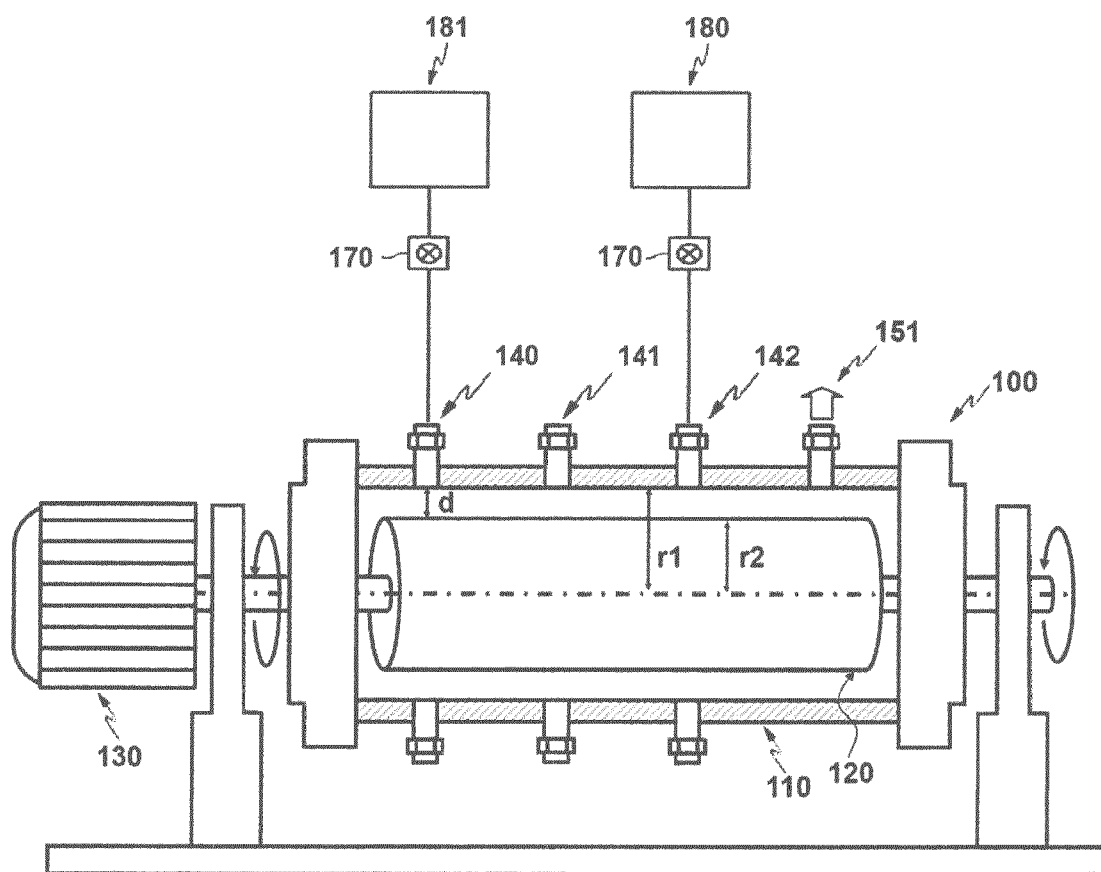


FIG. 4

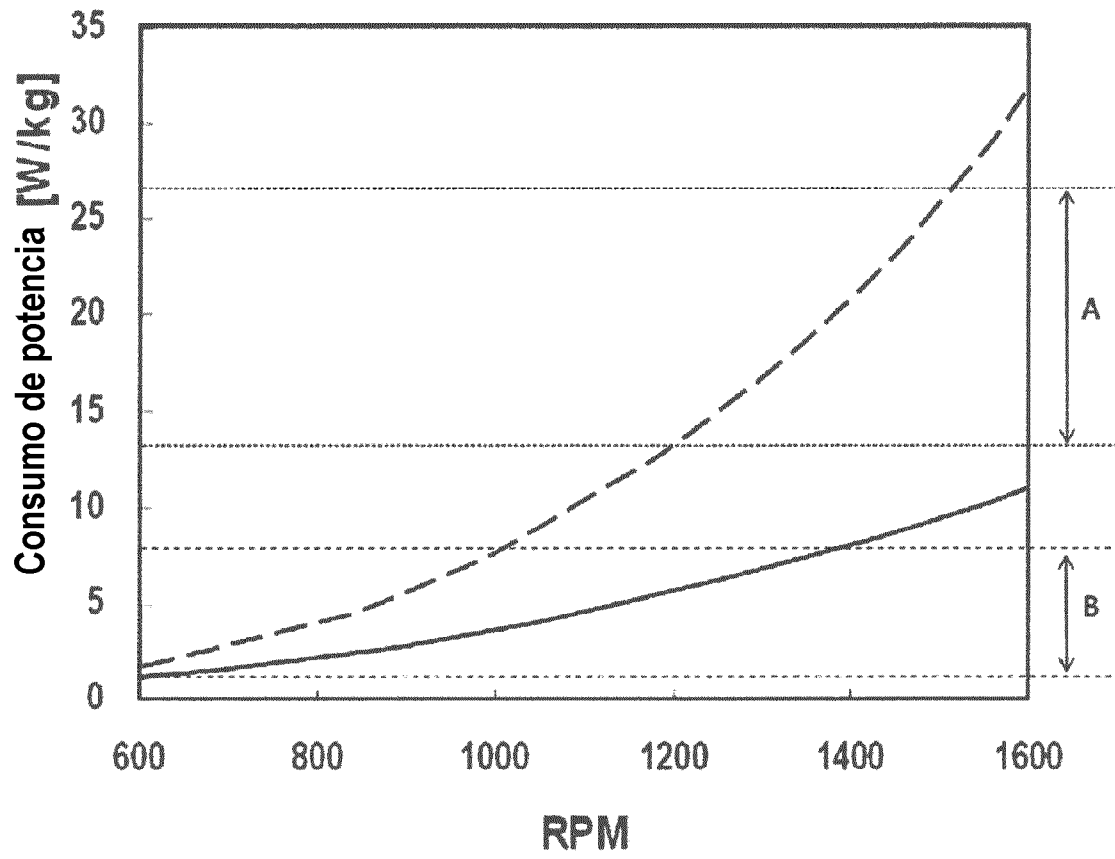


FIG. 5

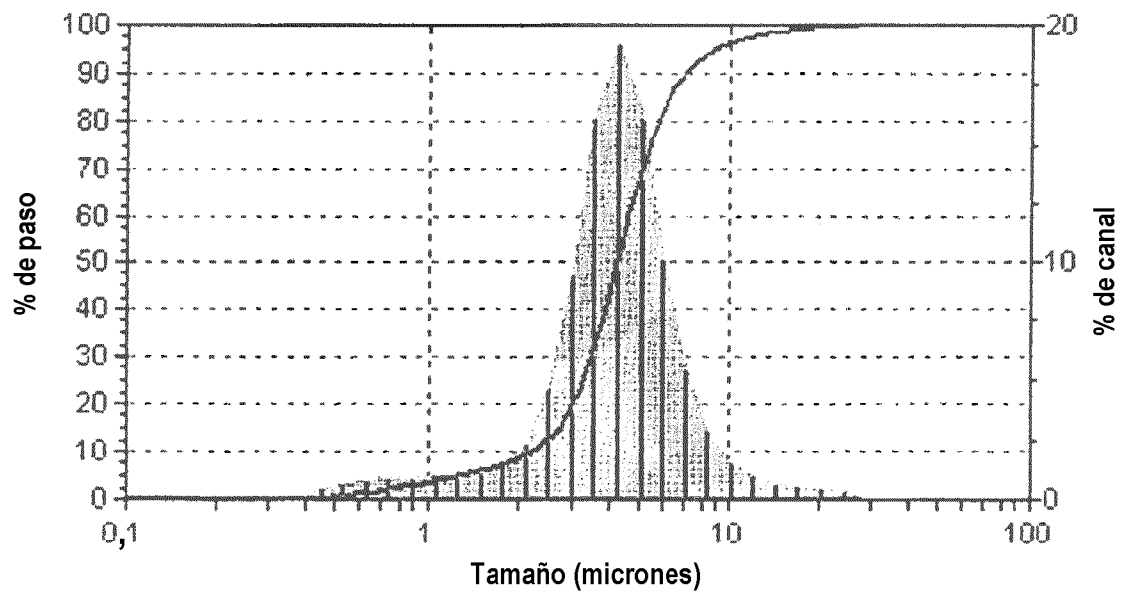


FIG. 6a

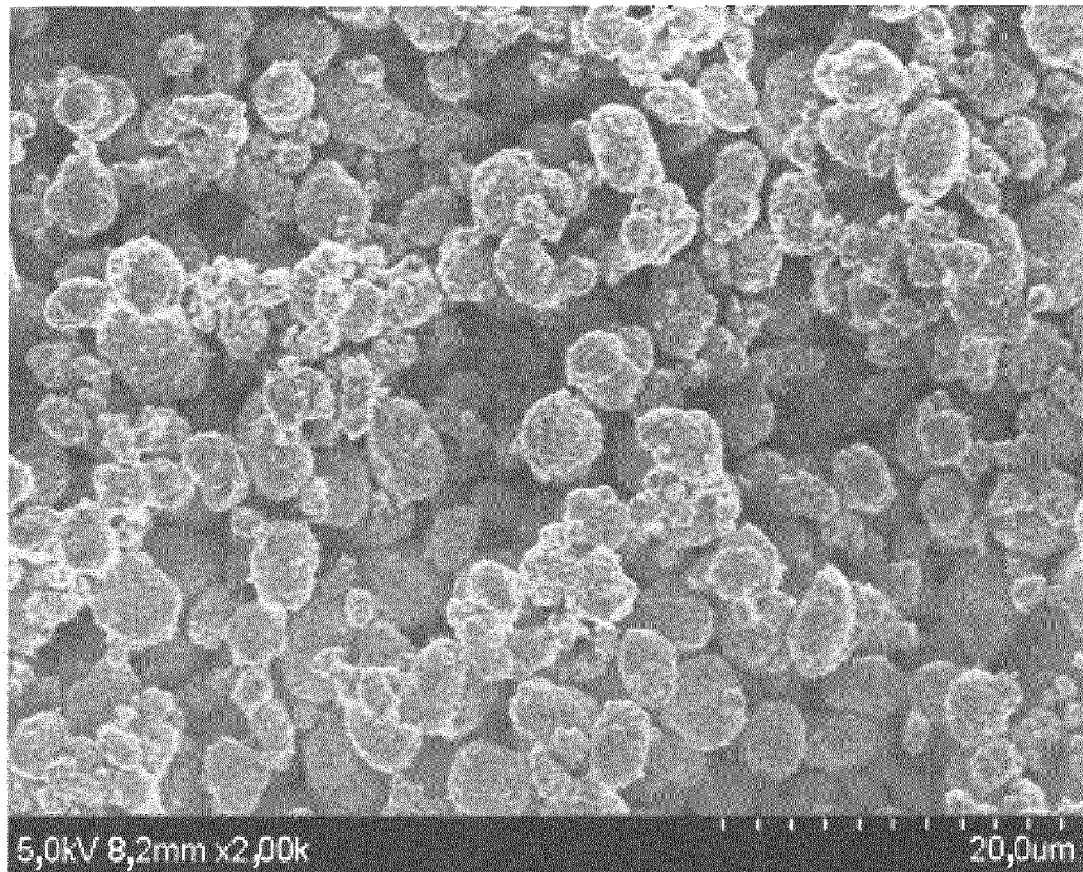


FIG. 6b

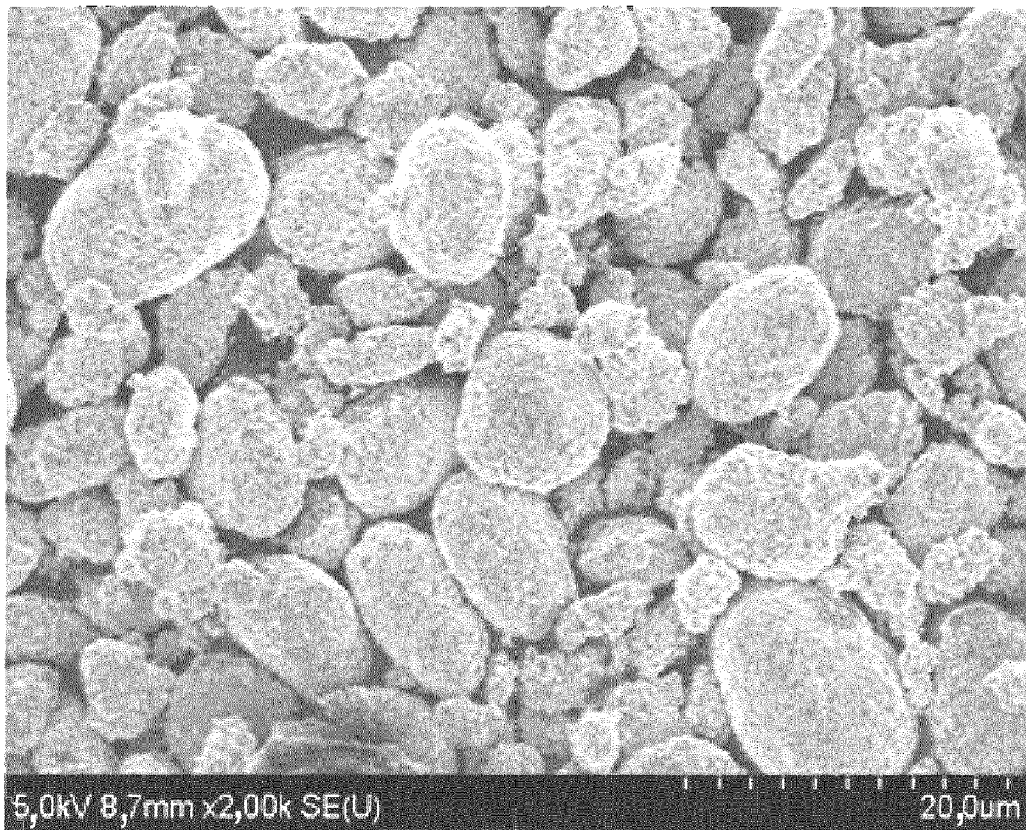


FIG. 7

