

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 015 486**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00

(2006.01)

H01M 4/525

(2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.02.2022** **PCT/EP2022/054619**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2022** **WO22180147**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2022** **E 22707726 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2025** **EP 4298062**

54 Título: **Óxido compuesto a base de litio y níquel como material activo de electrodo positivo para baterías recargables de iones de litio**

30 Prioridad:

25.02.2021 EP 21159378

25.02.2021 EP 21159385

25.02.2021 EP 21159397

25.02.2021 EP 21159402

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.05.2025

73 Titular/es:

UMICORE (100.00%)

31, rue du Marais

1000 Brussels, BE

72 Inventor/es:

PAULSEN, JENS MARTIN;

KUMAKURA, SHINICHI;

YANG, TAEHYEON;

YANG, HYEJEONG;

KANG, JIHOON;

OH, JINDOO y

HYOUNG, JOOEUN

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 3 015 486 T3

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

DESCRIPCIÓN

Óxido compuesto a base de litio y níquel como material activo de electrodo positivo para baterías recargables de iones de litio

Campo técnico y antecedentes

Esta invención se refiere a un material activo de electrodo positivo de óxido a base de litio y níquel para baterías de estado sólido adecuado para aplicaciones de vehículos eléctricos (EV) y vehículos eléctricos híbridos (HEV), que comprende partículas de óxido a base de litio y níquel que comprenden circonio (Zr).

Un material activo de electrodo positivo se define como un material que es electroquímicamente activo en un electrodo positivo. Por material activo, debe entenderse un material capaz de capturar y liberar iones de Li cuando se somete a un cambio de voltaje durante un período de tiempo predeterminado.

La patente US-2018/026268 expone un material de óxido mixto de litio y níquel (ejemplo 1) que presenta partículas de ZrO_2 en su superficie.

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

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

siguiente fórmula:
$$E_{wt1} = \frac{(E_{at1} \times E_{aw1})}{\sum_{i=1}^n (E_{ati} \times E_{awi})} \times 100\%$$
, en donde el producto de E_{at1} con E_{aw1} , siendo E_{aw1} el peso atómico (o peso molecular) del primer elemento E, se divide por la suma de $E_{ati} \times E_{awi}$ para los demás elementos del material. n es un número entero que representa el número de elementos diferentes incluidos en el material.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un material activo de electrodo positivo que tenga una capacidad de primera carga mejorada de al menos 160 mAh/g en la batería de estado sólido.

Resumen de la invención

Este objetivo se logra proporcionando un material activo de electrodo positivo para baterías de estado sólido, en donde el material activo de electrodo positivo comprende Li, M' y oxígeno, en donde M' comprende:

- Ni en un contenido x entre el 50,0 % molar y el 75,0 % molar, con respecto a M';
- Co en un contenido y entre el 0,0 % molar y el 40,0 % molar, con respecto a M';
- Mn en un contenido z comprendido entre el 0,0 % molar y el 40,0 % molar, con respecto a M';
- D en un contenido a entre el 0,0 % molar y el 2,0 % molar, con respecto al contenido atómico total de M', en donde D comprende al menos un elemento del grupo que consiste en: Al, B, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, S, Si, Sr, Ti, Y, V, W y Zn, y,
- Zr con un contenido b entre el 0,1 % molar y el 5,0 % molar, con respecto a M',
- en donde x, y, z, a y b se miden mediante ICP,
- en donde $x+y+z+a+b$ es un 100,0 % molar,

en donde el material activo de electrodo positivo tiene un contenido de Zr Zr_A definido como $\frac{b}{(x+y+z+b)}$,

en donde el material activo de electrodo positivo tiene un contenido de Zr Zr_B , en donde Zr_B se determina mediante análisis de XPS, en donde Zr_B se expresa como fracciones molares en comparación con la suma de fracciones molares de Co, Mn, Ni y Zr, medida mediante análisis de XPS,

en donde la relación $Zr_B / Zr_A > 50,0$,

en donde el material activo de electrodo positivo comprende partículas secundarias que tienen una pluralidad de partículas primarias,

en donde dicha partícula primaria tiene un diámetro promedio de entre 170 nm y 340 nm según lo determinado por el método de esta invención.

La presente invención se refiere a las siguientes realizaciones:

Realización 1

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material activo de electrodo positivo para baterías de estado sólido, en donde el material activo de electrodo positivo comprende Li, M' y oxígeno, en donde M' comprende:

- Ni en un contenido x entre el 50,0 % molar y el 75,0 % molar, con respecto a M';
- Co en un contenido y entre el 0,0 % molar y el 40,0 % molar, con respecto a M';
- Mn en un contenido z entre el 0,0 % molar y el 70,0 % molar, con respecto a M', preferiblemente Mn en un contenido z comprendido entre el 0,0 % molar y el 40,0 % molar, con respecto a M';
- D en un contenido a entre el 0,0 % molar y el 2,0 % molar, con respecto al contenido atómico total de M', en donde D comprende al menos un elemento del grupo que consiste en: Al, B, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, S, Si, Sr, Ti, Y, V, W y Zn, y,
- Zr con un contenido b entre el 0,1 % molar y el 5,0 % molar, con respecto a M',
- en donde x, y, z, a y b se miden mediante ICP,
- en donde $x+y+z+a+b$ es un 100,0 % molar,

en donde el material activo de electrodo positivo tiene un contenido de Zr Zr_A definido como $\frac{b}{(x+y+z+b)}$,

en donde el material activo de electrodo positivo tiene un contenido de Zr Zr_B , en donde Zr_B se determina mediante análisis de XPS, en donde Zr_B se expresa en porcentaje como fracciones molares en comparación con la suma de fracciones molares de Co, Mn, Ni y Zr, medida mediante análisis de XPS,

en donde la relación $Zr_B / Zr_A > 50,0$,

Obsérvese que Zr_A es el contenido de Zr del material activo de electrodo positivo determinado por ICP y expresado como una fracción con respecto a la suma de los contenidos de Co, Ni, Mn y Zr.

Preferiblemente, la relación Zr_B / Zr_A es de al menos 80, preferiblemente de al menos 100, más preferiblemente de al menos 130. Preferiblemente, la relación Zr_B / Zr_A es como máximo 500, más preferiblemente como máximo 300 y lo más preferiblemente como máximo 200.

Preferiblemente, el material activo de electrodo positivo comprende partículas secundarias que tienen una pluralidad de partículas primarias y en donde dichas partículas primarias tienen un diámetro promedio de entre 170 nm y 340 nm, preferiblemente entre 200 nm y 340 nm, según se determina midiendo el tamaño de partícula primaria en una imagen tomada por SEM.

Más preferiblemente, dichas partículas primarias tienen un diámetro promedio de al menos 180 nm, preferiblemente de 200 nm, preferiblemente de 220 nm, incluso más preferiblemente de al menos 225 nm.

Preferiblemente, dichas partículas primarias tienen un diámetro promedio de como máximo 330 nm, preferiblemente de como máximo 320 nm, más preferiblemente de como máximo 300 nm, incluso más preferiblemente de como máximo 250 nm.

Preferiblemente, dichas partículas primarias tienen un diámetro promedio de entre 180 nm y 330 nm, preferiblemente entre 200 nm y 320 nm, más preferiblemente entre 220 nm y 310 nm, incluso más preferiblemente entre 225 nm y 250 nm.

Como apreciará el experto en la técnica, el tamaño de partícula primaria se determina midiendo el tamaño de partícula de la partícula primaria en una imagen tomada por SEM.

Preferiblemente, $x \geq 55,0$ % molar y más preferiblemente $x \geq 60,0$ % molar

Preferiblemente, $y > 0$ % molar y más preferiblemente $y \geq 5,0$ % molar e incluso más preferiblemente $y > 10,0$ % molar

En otra realización, dicho Ni en un contenido x está entre el 55 % molar y el 72 % molar con respecto a M' y dicho Co en un contenido y está entre el 0,0 % molar y el 20,0 % molar con respecto a M' .

5 En una realización preferida, Ni tiene un contenido de $\geq 55,0$ % molar, preferiblemente $x \geq 60,0$ % molar, más preferiblemente $x \geq 62,0$ % molar. En una realización preferida, $x \leq 72,0$ % molar, preferiblemente $x \leq 70,0$ % molar y más preferiblemente $x \leq 68,0$ % molar.

10 En una realización más preferida, Ni está en un contenido x entre el 55,0 % molar $\leq x \leq 72,0$ % molar, preferiblemente el 60,0 % molar $\leq x \leq 70,0$ % molar, más preferiblemente el 62,0 % molar $\leq x \leq 68,0$ % molar.

Como apreciará el experto en la técnica, la cantidad de Li y M' , preferiblemente Li, Ni, Mn, Co, D y Zr en el material activo de electrodo positivo se mide con espectroscopía de emisión atómica con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES). Por ejemplo, pero sin limitarse a la invención, se usa un Agilent ICP 720-ES en el análisis de ICP-OES.

15 En una realización preferida, Mn tiene un contenido $z > 0,0$ % molar, más preferiblemente $z > 5,0$ % molar, e incluso más preferiblemente $z > 8,0$ % molar. En una realización preferida, el contenido es $z \leq 40,0$ % molar, preferiblemente $z \leq 30,0$ % molar, y más preferiblemente $z \leq 25,0$ % molar. En una realización preferida, el contenido es $0,0$ % molar $< z \leq 40,0$ % molar, preferiblemente $5,0$ % molar $\leq z \leq 30,0$ % molar, más preferiblemente $8,0$ % molar $\leq z \leq 25,0$ % molar.

20 En una realización preferida, Co tiene un contenido $y > 0,0$ % molar, más preferiblemente $y \geq 1,0$ % molar, e incluso más preferiblemente $y \geq 3,0$ % molar. En una realización preferida, el contenido es $z \leq 40,0$ % molar, más preferiblemente $z \leq 30,0$ % molar, e incluso más preferiblemente $z \leq 25,0$ % molar. En una realización preferida, el contenido es $0,0$ % molar $< y \leq 40,0$ % molar, preferiblemente $1,0$ % molar $\leq y \leq 30,0$ % molar, más preferiblemente $3,0$ % molar $\leq y \leq 25,0$ % molar.

25 En una realización preferida, D comprende al menos un elemento del grupo que consiste en: Al, B, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, S, Si, Sr, Ti, Y, V, W y Zn; preferiblemente Al, B, Cr, Nb, S, Si, Ti, Y y W.

30 En una realización preferida, D tiene un contenido de $> 0,0$ % molar, más preferiblemente de $\geq 0,25$ % molar, e incluso más preferiblemente de $\geq 0,5$ % molar. En una realización preferida, el contenido es $a \leq 2,0$ % molar, preferiblemente $a \leq 1,75$ % molar, y más preferiblemente $a \leq 1,5$ % molar. En una realización preferida, el contenido es $0,0$ % molar $< z \leq 2,0$ % molar, preferiblemente $0,25$ % molar $\leq z \leq 1,75$ % molar y más preferiblemente $0,5$ % molar $\leq z \leq 1,5$ % molar.

35 Como apreciará el experto en la técnica, las partículas secundarias comprenden una pluralidad de partículas primarias, preferiblemente más de 20 partículas primarias, preferiblemente más de 10 partículas primarias, lo más preferiblemente más de 5 partículas primarias. Las partículas primarias son partículas que son cristales individuales o que están formadas por menos de cinco, y preferiblemente como máximo tres, partículas primarias que son en sí mismas cristales individuales. Esto se puede observar en las técnicas de microscopio adecuadas, como el microscopio electrónico de barrido (SEM), al observar los límites de los granos.

Realización 2

40 En una segunda realización, preferiblemente según la Realización 1, en donde el contenido de Zr Zr_A es $b/(b+x+y+z)$ es de al menos el 0,10 % molar y como máximo el 1,00 % molar. Preferiblemente, el contenido de Zr Zr_A es $b/(b+x+y+z)$ es de al menos un 0,20 % molar y como máximo un 0,80 % molar. Lo más preferiblemente, el contenido de Zr Zr_A es $b/(b+x+y+z)$ es de al menos un 0,30 % molar y como máximo un 0,70 % molar. En una realización alternativa, pero aun preferida, el contenido de Zr Zr_A es $b/(b+x+y+z)$ es de al menos el 0,10 % molar y como máximo el 1,50 % molar. Preferiblemente, el contenido de Zr Zr_A es $b/(b+x+y+z)$ es de al menos un 0,20 % molar y como máximo un 1,00 % molar. Lo más preferiblemente, el contenido de Zr Zr_A es $b/(b+x+y+z)$ es de al menos un 0,30 % molar y como máximo un 0,90 % molar.

50 En una realización preferida, Zr tiene un contenido b de al menos el 0,10 % molar y como máximo el 1,00 % molar con respecto a M' , más preferiblemente de al menos el 0,20 % molar y como máximo el 0,80 % molar con respecto a M' , lo más preferiblemente al menos el 0,30 % molar y como máximo el 0,70 % molar con respecto a M' .

55 En una realización alternativa, pero aun preferida, Zr tiene un contenido b de al menos el 0,10 % molar y como máximo el 1,50 % molar con respecto a M' , más preferiblemente de al menos el 0,20 % molar y como máximo el 1,00 % molar con respecto a M' , lo más preferiblemente al menos el 0,30 % molar y como máximo el 0,90 % molar con respecto a M' .

60 En una realización preferida, el contenido de Zr Zr_B es superior al 0,25 % molar, preferiblemente superior al 0,50 % molar, lo más preferiblemente superior al 0,60 % molar. En una realización preferida, Zr_B es inferior al 2,0 % molar, preferiblemente menos del 1,5 % molar, más preferiblemente menos del 1,0 % molar. En una realización preferida, Zr_B está entre el 0,25 % molar y el 2,0 % molar, preferiblemente entre el 0,50 % molar y el 1,5 % molar, lo más preferiblemente entre el 0,60 % molar y el 1,0 % molar. Como apreciará el experto en la técnica, Zr_B se expresa como fracción molar, medida mediante análisis XPS en comparación con la suma de fracciones molares de Co, Mn, Ni y Zr, medida mediante análisis XPS.

Realización 3

En una tercera realización, según las Realizaciones 1 a 2, dicho material tiene un tamaño medio de partícula secundario D50 de al menos 2 µm, y preferiblemente de al menos 5 µm, según lo determinado por el análisis del tamaño de partícula por difracción láser.

Preferiblemente, dicho material tiene un tamaño medio de partícula secundario D50 de como máximo 15 µm, y preferiblemente de como máximo 13 µm, según lo determinado por el análisis del tamaño de partícula por difracción láser.

Por ejemplo, pero sin limitarse a la invención, el análisis del tamaño de partícula por difracción láser se realiza mediante un Malvern Mastersizer 3000.

Realización 4

En una cuarta realización, según las Realizaciones 1 a 3, dicho material tiene un contenido de carbono de al menos 600 ppm, preferiblemente de al menos 650 ppm, más preferiblemente de al menos 750 ppm y lo más preferiblemente de al menos 900 ppm, según lo determinado por un analizador de carbono.

Preferiblemente, dicho material tiene un contenido de carbono de como máximo 5000 ppm, preferiblemente de como máximo 3000 ppm, más preferiblemente de como máximo 1500 ppm y lo más preferiblemente de como máximo 1100 ppm, según lo determinado por un analizador de carbono.

Realización 5

En una quinta realización, según cualquiera de las Realizaciones 1 a 4, en donde el espesor de Zr > 10 nm. Preferiblemente, el espesor es ≥ 15 nm y más preferiblemente ≥ 20 nm, según lo determinado por la medición por TEM-EDS. Preferiblemente, el espesor de Zr es ≤ 100 nm, preferiblemente el espesor es ≤ 50 nm, más preferiblemente el espesor es ≤ 30 nm. Preferiblemente, el espesor de Zr está entre 10 nm y 100 nm, preferiblemente entre 15 nm y 50 nm, más preferiblemente entre 22 nm y 28 nm.

En el marco de esta invención, el espesor (mínimo) de la capa superficial se define como la distancia mínima entre un primer punto ubicado en la periferia de una sección transversal de una partícula y un segundo punto ubicado en una línea definida entre dicho primer punto y un centro geométrico (o centroide) de dicha partícula, en donde la diferencia de contenido de Zr medida por TEM-EDS en la ubicación del segundo punto (Zr₂) y en cualquier ubicación entre dicha ubicación de segundo punto y el centro de la partícula es de alrededor del 0,1 % at.

El contenido de Zr en la ubicación del segundo punto (Zr₂) es constante: puede ser superior al 0 % at. y debe ser inferior o igual al 5,0 % de un primer contenido de Zr en la ubicación del primer punto (Zr₁). Dicho segundo contenido de Zr₂ es igual a un contenido de Zr en una ubicación de tercer punto (Zr₃) en dicha línea y dicho tercer punto está ubicado en cualquier ubicación entre el centro geométrico de dicha partícula y la ubicación del segundo punto.

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

$$D \text{ (en nm)} = L_{Zr1} - L_{Zr2}$$

en donde L_{Zr1} es una ubicación de primer punto en la periferia de una partícula, L_{Zr2} es una ubicación de segundo punto en una línea definida entre dicha ubicación de primer punto y un centro geométrico de dicha partícula como se ilustra en la Figura 2,

en donde un segundo contenido de Zr se mide mediante TEM-EDS en la ubicación de segundo punto L_{Zr2} es superior o igual al 0 % at. e inferior o igual al 5,0 % de un primer contenido de Zr (Zr₁) medido en la ubicación de primer punto. Dicho segundo contenido de Zr (Zr₂) se define como:

$$Zr_2 \text{ (en \% at.)} = Zr_3 \pm 0,1 \% \text{ at.},$$

y opcionalmente

$$Zr_1 - Zr_2 \geq 10,0 \% \text{ at.}$$

Zr₃ es un tercer contenido de Zr (en % at.) en una ubicación de tercer punto (L_{Zr3}) en dicha línea, estando dicho tercer punto ubicado en cualquier ubicación entre el centro geométrico de dicha partícula y la ubicación de segundo punto L_{Zr2}.

Cuando Zr₂ y Zr₃ son superiores al 0,0 % at., el segundo y el tercer contenido de Zr corresponden al contenido de Zr, medido mediante TEM-EDS, presente como dopante en el núcleo de las partículas según la invención.

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

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

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

3) El contenido de Zr detectado por EDS se normaliza mediante el contenido atómico total de Ni, Mn, Co y Zr en la lámina escaneada.

4) El barrido lineal medido de $Zr/(Ni+Mn+Co+Zr)$ se representa después en función de una distancia lineal en sección transversal de dicha partícula.

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

La medición por TEM-EDS mencionada anteriormente se realiza en al menos una partícula. Cuando se mide más de una partícula, $Zr/(Ni+Mn+Co+Zr)$ se promedia numéricamente.

Por ejemplo, pero sin limitarse a la invención, la medición mediante TEM-EDS se realiza con un detector Tecnai G2 F30 S-TWIN (FEI) con detector ELITE T 70 (EDAX).

Como apreciará el experto en la técnica, para cualquiera de las Realizaciones 1 a 5, Zr_B se expresa como fracción molar, medida mediante análisis XPS en comparación con la suma de fracciones molares de Co, Mn, Ni y Zr, medida mediante análisis XPS; en particular, Zr_B son las fracciones molares de Zr medidas en una región de una partícula secundaria del material activo de electrodo positivo según la invención definida entre un primer punto de un borde externo de dicha partícula y un segundo punto a una distancia de dicho primer punto, siendo dicha distancia que separa dicho primer punto a dicho segundo punto igual a una profundidad de penetración de dicho XPS, estando dicha profundidad de penetración D comprendida entre 1,0 y 10,0 nm. En particular, la profundidad de penetración es la distancia a lo largo de un eje perpendicular a una línea virtual tangente a dicho borde externo y que pasa por dicho primer punto.

El borde externo de la partícula es, en el marco de esta invención, el límite o límite externo que distingue a la partícula de su entorno externo.

Por lo tanto, el análisis XPS proporciona el contenido atómico de los elementos de la capa superior de una partícula con una profundidad de penetración de aproximadamente 10,0 nm desde el límite exterior de la partícula. El límite exterior de la partícula también se denomina "superficie". En el marco de la presente invención, % at. significa porcentaje atómico. El % at. o "porcentaje atómico" de una expresión de un elemento dado de una concentración significa qué porcentaje de todos los átomos en el compuesto en cuestión son átomos de dicho elemento. La designación % at. es equivalente a % molar o "porcentaje molar". Por ejemplo, pero sin limitarse a la invención, el análisis XPS se lleva a cabo con un espectrómetro Thermo K-a+ (Thermo Scientific).

La presente invención se refiere al uso del material activo de electrodo positivo según cualquiera de las anteriores Realizaciones 1 a 5 en una batería.

La presente invención también incluye un proceso para fabricar el material activo de electrodo positivo según cualquiera de las anteriores Realizaciones 1 a 5, que comprende las etapas de:

- preparar un compuesto a base de litio y metal de transición,
- mezclar dicho compuesto a base de litio y metal de transición con una fuente de Zr, preferiblemente alcóxido de Zr en un disolvente alcohólico que contiene alcóxido de litio, obteniendo de esta manera una mezcla, y
- eliminar las fases volátiles, incluido el disolvente, preferiblemente mediante calentamiento al vacío,
- calentar la mezcla en una atmósfera oxidante en un horno a una temperatura entre 350 °C y menos de 500 °C, preferiblemente como máximo 450 °C, durante un tiempo entre 1 hora y 20 horas para obtener el polvo de material activo de electrodo positivo según la presente invención.

En una realización preferida, el compuesto a base de metal de transición de litio es un compuesto de óxido a base de litio y níquel.

En una realización preferida del método, el compuesto de óxido a base de litio y metal de transición que comprende Li, M' y oxígeno, donde M' comprende Ni, Mn, Co y D, en donde D es al menos un elemento del grupo que consiste en: Al, B, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, S, Si, Sr, Ti, Y, V, W y Zn; preferiblemente Al, B, Cr, Nb, S, Si, Ti, Y, W

Preferiblemente, el polvo de óxido de litio y metal de transición usado también se prepara típicamente según un proceso de litiación, es decir, el proceso en donde una mezcla de un precursor de metal de transición y una fuente de litio se calienta a una temperatura preferiblemente de al menos 500 °C. Típicamente, el precursor de metal de transición se prepara mediante coprecipitación de una o más fuentes de metales de transición, tales como sales, y preferiblemente sulfatos de los elementos de M' Ni, Mn y/o Co, en presencia de un compuesto alcalino, tal como un hidróxido alcalino, p. ej., hidróxido sódico y/o amoníaco.

Preferiblemente, el método comprende una etapa adicional, antes de calentar dicha mezcla, de secar dicha mezcla, preferiblemente mediante calentamiento al vacío.

En una realización preferida del método, la fuente de Zr es un alcóxido de Zr, preferiblemente etóxido de Zr, propóxido de Zr o butóxido de Zr, más preferiblemente propóxido de Zr. En una realización preferida, el alcóxido de Zr se mezcla como un sólido con la mezcla. Alternativamente, y más preferiblemente, el alcóxido de Zr se mezcla como una solución con la suspensión acuosa, en donde la solución comprende el alcóxido de Zr y un alcohol adicional, en donde el grupo alcóxido es una base conjugada del alcohol adicional. Por ejemplo, el alcóxido de Zr es propóxido de Zr, que se disuelve en propanol. Típicamente, la solución comprende entre el 50-90 % en peso del alcóxido de Zr en peso total de la solución. Ejemplos de tal solución son propóxido de Zr al 70 % en peso en 1-propanol o butóxido de Zr al 80 % en peso en 1-butanol.

Preferiblemente, el disolvente alcohólico es metanol, etanol, propanol o butanol, preferiblemente etanol.

La presente invención también incluye una batería de estado sólido que comprende el material activo de electrodo positivo según cualquiera de las Realizaciones 1 a 5 anteriores, preferiblemente la batería de estado sólido comprende un electrolito sólido a base de sulfuro, más preferiblemente el electrolito sólido a base de sulfuro comprende Li, P y S. Típicamente, los siguientes compuestos que contienen azufre de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ (LPSCl), tio-LISICON ($\text{Li}_{3,25}\text{Ge}_{0,25}\text{P}_{0,75}\text{S}_4$), $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{LiC}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li-P}_2\text{S}_5\text{-LiCl}$, $\text{LiC}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, $\text{LiI-Li}_2\text{SP}_2\text{O}_5$, $\text{LiI-Li}_3\text{PO}_4\text{-P}_2\text{S}_5$, $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, Li_3PS_4 , $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$, $\text{LiI-Li}_2\text{S-B}_2\text{S}_3$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{LiPO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$, $\text{Li}_{9,54}\text{Si}_{1,74}\text{P}_{1,44}\text{S}_{11,7}\text{Cl}_{0,3}$ y/o $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ pueden utilizarse adecuadamente.

Breve descripción de las figuras

Figura 1a. La imagen de SEM muestra una partícula secundaria de CEX2.2 que comprende una pluralidad de partículas primarias. La línea de puntos muestra el área que se capturará para obtener el diámetro promedio de las partículas primarias.

Figura 1b. Imagen de SEM de CEX2.2 para obtener el diámetro promedio de las partículas primarias.

Figura 1c. Imagen de SEM de EX1 para obtener el diámetro promedio de las partículas primarias.

Figura 2. Espectros de XPS que muestran el pico Zr de EX1 y CEX2.2.

Figura 3. Resultado del análisis por TEM-EDS de $\text{Zr}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co}+\text{Zr})$ del EX1 (eje x: distancia donde 0 es el punto de partida de la capa superficial, eje y: elemento en relación atómica)

Descripción detallada

En los dibujos y la siguiente descripción detallada, las realizaciones preferidas se describen para permitir la práctica de la invención. Aunque la invención se describe con referencia a estas realizaciones preferidas específicas, se entenderá que la invención no se limita a estas realizaciones preferidas. La invención incluye numerosas alternativas, modificaciones y equivalentes que son evidentes a partir de la consideración de la siguiente descripción detallada y los dibujos adjuntos.

A) Análisis por ICP

La cantidad de Li, Ni, Mn, Co y Zr en el polvo de material activo de electrodo positivo se mide con el método de plasma de acoplamiento inductivo (ICP) utilizando un Agilent ICP 720-ES (Agilent Technologies, https://www.agilent.com/cs/library/brochures/5990-6497EN%20720-725_ICP-OES_LR.pdf). Se disuelven 2 gramos de muestra de polvo en 10 ml de ácido clorhídrico de alta pureza (al menos el 37 % en peso de HCl con respecto al peso total de la solución) en un matraz de Erlenmeyer. El matraz se cubre con un vidrio y se calienta en una placa caliente a 380 °C hasta la completa disolución del precursor. Después de enfriarse a temperatura ambiente, la solución del matraz de Erlenmeyer se vierte en un matraz aforado de 250 ml. Posteriormente, el matraz aforado se llena con agua desionizada hasta la marca de 250 ml, seguido de una homogeneización completa. Se extrae una cantidad adecuada de solución con una pipeta y se transfiere a un matraz aforado de 250 ml para la segunda dilución, donde el matraz aforado se llena con un patrón interno y ácido clorhídrico al 10 % hasta la marca de 250 ml y, a continuación, se homogeneiza. Por último, esta solución de 50 ml se utiliza para la medición por PIC.

B) Análisis SEM (microscopio electrónico de barrido)

La morfología de los materiales activos de electrodo positivo se analiza mediante una técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). La medición se realiza con un JJEOL JSM 7100F (<https://www.jeolbenelux.com/JEOL-BV-News/jsm-7100f-thermal-field-emission-electron-microscope>) en un entorno de alto vacío de $9,6 \times 10^{-5}$ Pa a 25 °C.

C) Tamaño de partícula

C1) Análisis del tamaño de las partículas secundarias

La distribución de tamaño de partículas (PSD) del polvo de material activo de electrodo positivo se mide mediante un análisis del tamaño de partículas por difracción láser utilizando un Malvern Mastersizer 3000 con un accesorio de dispersión húmeda Hydro MV (<https://www.malvernpanalytical.com/en/products/product-range/mastersizer-range/mastersizer-3000#overview>) después de haber dispersado cada una de las muestras de polvo en un medio acuoso. Para mejorar la dispersión del polvo, se aplica suficiente irradiación ultrasónica y agitación, y se introduce un surfactante apropiado. D50 se define como el tamaño de partícula al 50 % de las distribuciones de % de volumen acumuladas obtenidas del Malvern Mastersizer 3000 con mediciones de Hydro MV.

C2) Análisis del tamaño de las partículas primarias

El diámetro de la partícula primaria se calcula utilizando el software ImageJ (ImageJ 1.52a, National Institutes of Health, EE. UU.) según las siguientes etapas:

Etapla 1) Abrir el archivo que contiene la imagen de SEM del material activo de electrodo positivo con un aumento de 10 000 veces, en donde la imagen se toma en la parte central de una partícula secundaria. Un ejemplo de tal imagen se muestra en la Figura 1a, en donde la línea de puntos muestra el área a capturar correspondiente a la Figura 1b.

Etapla 2) Establecer la escala según la ampliación de SEM.

Etapla 3) Dibujar líneas siguiendo los bordes de las partículas primarias utilizando la herramienta de selección de polígonos para al menos 50 partículas. Las partículas de los bordes de la imagen deben excluirse si están truncadas.

Etapla 4) Medir el área de las partículas primarias dibujadas seleccionadas en el cuadro Establecer medidas y área.

Etapla 5) Calcular el diámetro de partícula de cada área medida presuponiendo que la partícula tiene forma esférica

según
$$d = 2 \times \sqrt{\frac{\text{área}}{\pi}}$$
 y obtener el diámetro promedio de partícula primaria para al menos 50 partículas.

D) Análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

En la presente invención, se usa la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) para analizar la superficie de las partículas de polvo de material activo de electrodo positivo. En la medición por XPS, la señal se adquiere desde los primeros nanómetros (p. ej., de 1 nm a 10 nm) de la parte más superior de una muestra, es decir, la capa superficial. Por lo tanto, todos los elementos medidos por XPS están contenidos en la capa superficial.

Para el análisis de superficie de partículas de polvo de material activo de electrodo positivo, la medición XPS se lleva a cabo con un espectrómetro Thermo K-a+ (Thermo Scientific, <https://www.thermofisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAFFACVMAHV>). La radiación monocromática de Al K α ($h\nu=1486,6$ eV) se usa con un tamaño de punto de 400 μm y un ángulo de medición de 45°. Se lleva a cabo un barrido de estudio a escala para identificar los elementos presentes en la superficie a una energía de paso de 200 eV. Se usa el pico de C1s que tiene una intensidad máxima (o centrada) a una energía de enlace de 284,8 eV como posición de pico de calibración después de la recolección de datos. Posteriormente, se realizan barridos estrechos precisos a 50 eV durante al menos 10 barridos para cada elemento identificado para determinar la composición precisa de la superficie.

El ajuste de curvas se realiza con CasaXPS versión 2.3.19PR1.0 (Casa Software, <http://www.casaxps.com/>) utilizando un tratamiento de fondo tipo Shirley y factores de sensibilidad de Scofield. Los parámetros de ajuste son los mostrados en la Tabla 1a. La forma de línea GL (30) es la fórmula de producto gaussiana/lorentziana con un 70 % de línea gaussiana y un 30 % de línea lorentziana. LA(α , β , m) es una forma de línea asimétrica donde α y β definen la extensión de la cola del pico y m define la anchura.

Tabla 1a. Parámetro de ajuste de XPS para Ni2p3, Mn2p3, Co2p3 y Zr3d.

Elemento	Factor de sensibilidad	Intervalo de ajuste (eV)	Pico(s) definido(s)	Forma de línea
Ni	14,61	851,3±0,1-869,4±0,1	Satélite de Ni2p3, Ni2p3	LA(1,33, 2,44, 69)
Mn	9,17	639,9±0,1-649,5±0,1	Satélite de Mn2p3, Mn2p3	GL(30)
Co	12,62	775,8±0,4-792,5±0,4	Satélite de Co2p3-1, Co2p3-2, Co2p3	GL(30)
Zr	7,04	178,0-188,5	Zr3d3, Zr3d1	GL(30)

Para los picos de Zr y Co, se establecen restricciones para cada pico definido según la Tabla 1b.

Tabla 1b. Restricciones de ajuste de XPS para el ajuste de picos.

Elemento	Pico definido	Restricción de intervalo de ajuste (eV)	Restricción de FWHM (eV)	Restricción de área
Zr	Zr3d1	184,0-188,5	Igual a Zr3d3	66,7 % de Zr3d3
	Zr3d3	178,0-184,0	0,5-4,0	Sin restricciones establecidas
Co	Co2p3-1	776,0-780,9	0,5-4,0	Sin restricciones establecidas
	Co2p3-2	781,0-785,0	0,5-4,0	Sin restricciones establecidas
	satélite de Co2p3	785,1-792,0	0,5-6,0	Sin restricciones establecidas

Los contenidos superficiales de Zr determinados por XPS se expresan como una fracción molar de Zr en la capa superficial de las partículas dividida por el contenido total de Ni, Mn, Co y Zr de dicha capa superficial. Se calcula de la siguiente manera:

$$\text{fracción de Zr} = Zr_B = \frac{Zr (\% \text{ at.})}{Ni (\% \text{ at.}) + Mn (\% \text{ at.}) + Co (\% \text{ at.}) + Zr (\% \text{ at.})}$$

E) Ensayo de baterías de estado sólido de sulfuro

E1) Preparación de baterías de estado sólido de sulfuro

Preparación del electrodo positivo:

Para la preparación de un electrodo positivo, se mezcla una suspensión acuosa contiene polvo de material activo de electrodo positivo, electrolito sólido a base de Li-P-S, carbono (Super-P, Timcal) y aglutinante (RC-10, Arkema), - con una formulación de 64,0: 30,0: 3,0: 3,0 en peso - en disolvente de acetato de butilo dentro de una cámara con guantes llena de Ar. Se vierte la suspensión acuosa sobre una cara de un papel de aluminio y, a continuación, se seca la lámina recubierta con suspensión acuosa en un horno de vacío para obtener un electrodo positivo.

Se compacta con un troquel el electrodo positivo obtenido con un diámetro de 10 mm, en donde la cantidad de carga de material activo es de alrededor de 4 mg/cm².

Preparación del electrodo negativo:

Para la preparación del electrodo negativo, se coloca una lámina de Li (diámetro 3 mm, espesor 100 µm) centrada en la cara superior de la lámina de In (diámetro 10 mm, espesor 100 µm) y se presiona para formar un electrodo negativo de aleación de Li-In.

Separador

Para la preparación de un separador que también cumple la función del electrolito sólido de una batería, se granula el electrolito sólido a base de Li-P-S a una presión de 250 MPa para obtener un espesor de gránulo de 100 µm.

Ensamblaje de la célula

Se ensambla una batería de estado sólido de sulfuro en una cámara con guantes llena de argón con tal orden de abajo hacia arriba: electrodo positivo que comprende un colector de corriente de Al con la parte recubierta en la cara superior,

separador, electrodo negativo con lado de Li en la cara superior, colector de corriente de Cu. Los componentes apilados se presionan entre sí con una presión de 250 MPa y se colocan en una jaula externa para evitar la exposición al aire.

E2) Método de ensayo

El método de ensayo es una prueba convencional “de voltaje de corte constante”. El ensayo convencional de células en la presente invención sigue el programa que se muestra en la Tabla 2. Cada célula se cicla a 60 °C usando una estación cicladora galvanostática Toscat-3100 controlada por ordenador (de Toyo). El programa usa una definición de corriente 1C de 160 mA/g. La capacidad de carga (CQ1) y la capacidad de descarga (DQ1) iniciales se miden en modo de corriente constante (CC) a una tasa C de 0,1 C por debajo del intervalo de tensión:

- 4,2 V a 2,5 V (Li/Li+) o 3,6 V a 1,9 V (InLi/Li+) para CEX1.1, EX1, CEX2.1, CEX2.2, CEX3 y EX2.

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

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

Tabla 2. Calendario de ciclos para el método de ensayo de baterías de estado sólido de sulfuro

Carga				Descarga			
Velocidad C	Corriente de extremo	Reposo (min)	V/Li y metal (V)	Velocidad C	Corriente de extremo	Reposo (min)	V/Li y metal (V)
0,1	-	30	4,2	0,1	-	30	2,5
0,1	-	30	4,3	0,1	-	30	2,5

F) Análisis TEM (microscopio electrónico de transmisión)

Para examinar las distribuciones de Zr dentro de una partícula de óxido a base de litio y metal de transición, se preparan láminas de partículas TEM de sección transversal Nova NanoSEM 200 (FEI). Se utiliza un haz de iones de gas con un voltaje de 30 kV y una corriente de 30 pA-7 nA. La muestra grabada obtenida tiene una dimensión de 5x8 µm con un espesor de 100 nm. Usando la muestra preparada (grabada), se analiza la propiedad de la superficie desde la parte superior hasta el centro de la partícula de óxido a base de litio y metal de transición mediante TEM y espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDS). El escaneo lineal TEM-EDS se realiza en un Tecnai G2 F30 S-TWIN (FEI) con detector ELITE T 70 (EDAX). Un análisis por EDS de la partícula de óxido a base de litio y metal de transición proporciona el análisis cuantitativo de elementos de la sección transversal. El contenido de Zr se normaliza mediante la fracción atómica total de Ni, Mn, Co y Zr.

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

Ejemplo comparativo 1

CEX1 se obtiene mediante una reacción en estado sólido entre una fuente de litio y una fuente basada en un metal de transición que funciona de la siguiente manera:

1) Coprecipitación: se prepara un precursor de hidróxido oxidado a base de metal de transición con una composición metálica de $Ni_{0,64}Mn_{0,17}Co_{0,20}$ mediante un proceso de coprecipitación en un reactor con depósito agitado continuo (CSTR) a gran escala con sulfatos mixtos de níquel-manganeso-cobalto, hidróxido sódico y amoníaco.

2) Mezcla: se mezclan homogéneamente el precursor de hidróxido oxidado a base de metal de transición y el LiOH como fuente de litio con una relación litio/metal M' (Li/M') de 1,03 en un equipo de mezcla industrial para obtener una mezcla.

3) Primer calentamiento: la mezcla de la Etapa 2) se calienta a 830 °C durante 10 horas en una atmósfera de oxígeno. El polvo calentado se tritura, se clasifica y se tamiza para obtener un producto intermedio.

4) Segundo calentamiento: el producto intermedio de la Etapa 3) se calienta a 350 °C durante 6 horas en una atmósfera de oxígeno para obtener CEX1.1 que tiene M' que comprende Ni, Mn y Co en una relación de Ni: Mn: Co de 0,638: 0,165: 0,197 obtenido mediante ICP. CEX1 tiene un D50 de 10 µm.

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

5 Ejemplo 1

EX1 se obtiene mediante una reacción en estado sólido entre una fuente de litio y una fuente basada en un metal de transición que funciona de la siguiente manera:

10 1) Coprecipitación: se prepara un precursor de hidróxido oxidado a base de metal de transición con una composición metálica de $\text{Ni}_{0,64}\text{Mn}_{0,17}\text{Co}_{0,200}$ mediante un proceso de coprecipitación en un reactor con depósito agitado continuo (CSTR) a gran escala con sulfatos mixtos de níquel-manganeso-cobalto, hidróxido sódico y amoníaco.

15 2) Mezcla: se mezclan homogéneamente el precursor de hidróxido oxidado a base de metal de transición y el LiOH como fuente de litio con una relación litio/metal M' (Li/ M') de 1,03 en un equipo de mezcla industrial para obtener una mezcla.

3) Primer calentamiento: la mezcla de la Etapa 2) se calienta a 830 °C durante 10 horas en una atmósfera de oxígeno. El polvo calentado se tritura, se clasifica y se tamiza para obtener un producto intermedio.

20 4) Mezcla húmeda: Se aplican las Etapas 4a) a Etapa 4c) siguientes para introducir Zr en el material activo de electrodo positivo.

25 Etapa 4a) Preparación de la solución de Zr: Se mezclan un 0,6 % molar de Zr a partir de propóxido de Zr (el 70 % en peso de propóxido de Zr en solución de n-propanol), un 1,2 % molar de polvo de etóxido de litio, cada uno con respecto al contenido molar total de Ni, Mn y Co en el producto intermedio, y disolvente de etanol para formar una solución. La cantidad de disolvente de etanol es del 55 % en peso del peso total del producto intermedio designado para mezclar en la Etapa 4b).

Etapa 4b) Mezcla: el producto intermedio obtenido de la Etapa 3) se mezcla con una solución de Zr preparada en la Etapa 4a) durante 20 minutos en un reactor calentable.

30 Etapa 4c) Calentamiento: Se aplica calor a 70 °C al reactor en la Etapa 4b) mientras que, al mismo tiempo, el reactor está conectado a una bomba de vacío para evaporar las fases volátiles. El producto obtenido de esta etapa es un polvo seco.

35 5) Segundo calentamiento: el polvo seco de la Etapa 4c) se calienta a 350 °C durante 6 horas en una atmósfera de oxígeno para obtener EX1 que tiene M' que comprende Ni, Mn, Co y Zr en una relación de Ni: Mn: Co: Zr de 0,635: 0,163: 0,196: 0,006 obtenido mediante ICP. EX1 tiene un D50 de 10 μm .

Ejemplo comparativo 2

40 CEX2.1 se obtiene mediante el mismo procedimiento que CEX1, excepto que la temperatura del primer calentamiento (en la Etapa 3) es de 860 °C.

CEX2.2 se obtiene mediante el mismo procedimiento que EX1, excepto que la temperatura del primer calentamiento (en la Etapa 3) es de 860 °C.

45 Ejemplo comparativo 3

CEX3 se obtiene mediante el mismo procedimiento que CEX1, excepto que la temperatura del primer calentamiento (en la Etapa 3) es de 795 °C.

50 Ejemplo 2

EX2 se obtiene mediante el mismo procedimiento que EX1, excepto que la temperatura del primer calentamiento (en la Etapa 3) es de 795 °C.

Ejemplo comparativo 4

55 CEX5 se obtiene mediante el mismo procedimiento que CEX1, excepto que la temperatura del primer calentamiento (en la Etapa 3) es de 750 °C.

Ejemplo 3

60 EX4 se obtiene mediante el mismo procedimiento que EX1, excepto que la temperatura del primer calentamiento (en la Etapa 3) es de 750 °C.

Ejemplo comparativo 5

CEX6 se obtiene mediante el mismo procedimiento que CEX1, excepto que la temperatura del primer calentamiento (en la Etapa 3) es de 750 °C.

5 Ejemplo 4

EX5 se obtiene mediante el mismo procedimiento que EX1, excepto que la temperatura del primer calentamiento (en la Etapa 3) es de 750 °C.

10 Tabla 3. Resumen del diámetro de las partículas primarias, la composición y las propiedades electroquímicas correspondientes del ejemplo y los ejemplos comparativos.

ID	Diámetro promedio de las partículas primarias (nm)	Carbono	ICP		XPS	XPS/ICP	Propiedad electroquímica	
		(ppm)	Ni (% molar)	Zr _A *	Zr _B *	Zr _B /Zr _A	DQ1 (mAh/g)	IRRQ (mAh/g)
CEX1	270	249	63,8	0,00	0,00	n/a**	137,3	25,9
EX1	270	1077	63,5	0,0059	0,94	158,6	173,5	6,7
CEX2.1	371	178	63,8	0,00	0,00	n/a**	126,1	29,5
CEX2.2	371	549	63,2	0,0059	0,73	123,1	151,0	12,4
CEX3	231	195	65,0	0,00	0,00	n/a**	145,1	17,0
EX2	231	1062	64,7	0,0059	0,83	142,3	176,6	8,3
CEX4	190	149	65,0	0,00	0,00	n/a**	146,0	17,2
EX3	190	1001	65,1	0,0059	0,59	101,6	172,5	6,6
CEX5	192	238	64,9	0,00	0,00	n/a**	120,3	23,3
EX4	192	1076	65,1	0,0059	0,68	114,6	171,7	8,5
* Con respecto al contenido molar de Ni, Mn, Co y Zr								
** No se aplica porque Zr _A es 0.								

La Tabla 3 resume el diámetro de las partículas primarias, la composición y las propiedades electroquímicas correspondientes del ejemplo y los ejemplos comparativos. El diámetro promedio de las partículas primarias de EX1, EX2, EX3 y EX4 es de 270, 231, 190 y 192 nm, respectivamente. Estos diámetros promedio son más pequeños que los diámetros promedio de partículas primarias de CEX2.1 y CEX2.2, que son 371 nm. Las imágenes de SEM de partículas primarias de CEX2.2 y EX1 se muestran en las Figuras 1b y 1c, respectivamente. Las imágenes contienen líneas dibujadas y números para identificar la partícula primaria para obtener el diámetro promedio de las partículas primarias.

En la Tabla 3, el resultado del análisis XPS de EX1 y CEX2.2 muestra la relación atómica de Zr (equivalente a la relación molar) con respecto a la fracción atómica total de Ni, Mn, Co y Zr (Zr_B). La tabla también compara el resultado con el de ICP. Un Zr_B superior a 0 indica que dicho Zr está presente en la superficie del material activo de electrodo positivo en relación con la medición de XPS cuya señal se adquiere de los primeros nanómetros (p. ej., de 1 nm a 10 nm) de la parte más superior de una muestra, es decir, la capa superficial. Por otro lado, la relación atómica de Zr obtenida de la medición por ICP (Zr_A) proviene de todas las partículas. Por lo tanto, la relación de XPS a ICP (Zr_B/Zr_A) superior a 1 indica la presencia de dichos elementos Zr principalmente en la superficie del material activo de electrodo positivo. El mayor valor de Zr_B/Zr_A se corresponde con la presencia superior de Zr en la superficie del material activo de electrodo positivo. Zr_B/Zr_A en EX1 es superior al de CEX2.2 Zr_B/Zr_A. La representación de los espectros de XPS que muestran los picos Zr3d5 y 3d3 de CEX2.2 y EX1 se muestra en la Figura 2.

La Figura 3 muestra la medición por TEM-EDS de EX1 (eje x: distancia donde 0 es el punto de partida de la capa superficial, eje y: elemento en relación atómica) El espesor de Zr de la medición es de 25,8 nm.

El contenido de carbono en el material activo de electrodo positivo después del tratamiento con Zr es superior en comparación con antes del tratamiento, lo que se asocia con un mejor rendimiento electroquímico del material activo. Se origina carbono a partir del compuesto de alcóxido de Zr usado en el tratamiento.

La combinación de un diámetro de partícula primaria promedio en el intervalo de 170 nm a 340 nm y Zr_B/Zr_A superior a 50,0, preferiblemente superior a 100,0, puede alcanzar el objetivo de la presente invención, que es proporcionar un material activo de electrodo positivo que tenga una capacidad de primera carga mejorada de al menos 160 mAh/g en la batería de estado sólido.

REIVINDICACIONES

1. Un material activo de electrodo positivo para baterías de estado sólido, en donde el material activo de electrodo positivo comprende Li, M' y oxígeno, en donde M' comprende:
 - Ni en un contenido x entre el 50,0 % molar y el 75,0 % molar, con respecto a M';
 - Co en un contenido y entre el 0,0 % molar y el 40,0 % molar, con respecto a M';
 - Mn en un contenido z comprendido entre el 0,0 % molar y el 40,0 % molar, con respecto a M';
 - D en un contenido a entre el 0,0 % molar y el 2,0 % molar, con respecto a M', en donde D comprende al menos un elemento del grupo que consiste en: Al, B, Ba, Ca, Cr, Fe, Mg, Mo, Nb, S, Si, Sr, Ti, Y, V, W y Zn, y,
 - Zr con un contenido b entre el 0,1 % molar y el 5,0 % molar, con respecto a M',
 - en donde x, y, z, a y b se miden mediante ICP,
 - en donde $x+y+z+a+b$ es un 100,0 % molar,
 - en donde el material activo de electrodo positivo tiene un contenido de Zr Zr_A definido como $\frac{b}{(x+y+z+b)}$,
 - en donde el material activo de electrodo positivo tiene un contenido de Zr Zr_B , en donde Zr_B se determina mediante análisis de XPS, en donde Zr_B se expresa como fracción molar en comparación con la suma de fracciones molares de Co, Mn, Ni y Zr, medida mediante análisis de XPS,
 - en donde la relación $Zr_B / Zr_A > 50,0$,
 - en donde el material activo de electrodo positivo comprende partículas secundarias que tienen una pluralidad de partículas primarias,
 - en donde dichas partículas primarias tienen un diámetro promedio de entre 170 nm a 340 nm según se determina midiendo el tamaño de partícula primaria en una imagen tomada por SEM.
2. Material activo de electrodo positivo según la reivindicación 1, en donde la relación Zr_B / Zr_A es al menos 80, preferiblemente al menos 100 y lo más preferiblemente al menos 120.
3. Material activo de electrodo positivo según las reivindicaciones 1 o 2, en donde la relación Zr_B / Zr_A es como máximo 500 y preferiblemente como máximo 300, y lo más preferiblemente como máximo 200.
4. Material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde $x \geq 55,0$ % molar y preferiblemente $x > 60,0$ % molar
5. Material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde $x \leq 72,0$ % molar.
6. Material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, 0 % molar $\leq y \leq 20$ % molar.
7. Material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde b es al menos un 0,10 % molar y como máximo un 1,00 % molar, con respecto a M'.
8. Material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el tamaño medio de partícula secundaria D50 es de al menos 2,0 μm y como máximo 15,0 μm , según lo determinado mediante análisis del tamaño de partículas por difracción láser.
9. Material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el contenido de carbono es de al menos 600 ppm y como máximo 3000 ppm, según lo determinado por un analizador de carbono.
10. Material activo de electrodo positivo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el espesor del Zr es de al menos 10 nm, según lo determinado mediante la medición por TEM-EDS.
11. Un método para la fabricación de un material activo de electrodo positivo para baterías de estado sólido, en donde el material activo de electrodo positivo es el material activo de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende las etapas consecutivas de
 - preparar un compuesto de óxido a base de litio y metal de transición,
 - mezclar dicho compuesto de óxido a base de litio y metal de transición con una fuente de Zr, preferiblemente alcóxido de Zr en un disolvente alcohólico que contiene alcóxido de litio, obteniendo de esta manera una mezcla, y

-calentar la mezcla en una atmósfera oxidante en un horno a una temperatura entre 350 °C y menos de 500 °C, preferiblemente como máximo 450 °C, durante un tiempo entre 1 hora y 20 horas para obtener dicho polvo de material activo de electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

- 5
12. El método según la reivindicación 11, en donde el método comprende una etapa adicional, antes de calentar dicha mezcla, de secar dicha mezcla.
- 10
13. El método según la reivindicación 11, en donde el método comprende una etapa adicional, antes de calentar dicha mezcla, de secar dicha mezcla mediante calentamiento al vacío.
14. Una batería de estado sólido que comprende el material activo de electrodo positivo según las reivindicaciones 1 a 10.
- 15
15. Batería de estado sólido según la reivindicación 14, en donde dicha batería de estado sólido comprende un electrolito sólido a base de sulfuro que comprende Li, P y S.
16. Uso de la batería según la reivindicación 14 o 15 en un vehículo eléctrico o en un vehículo eléctrico híbrido.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

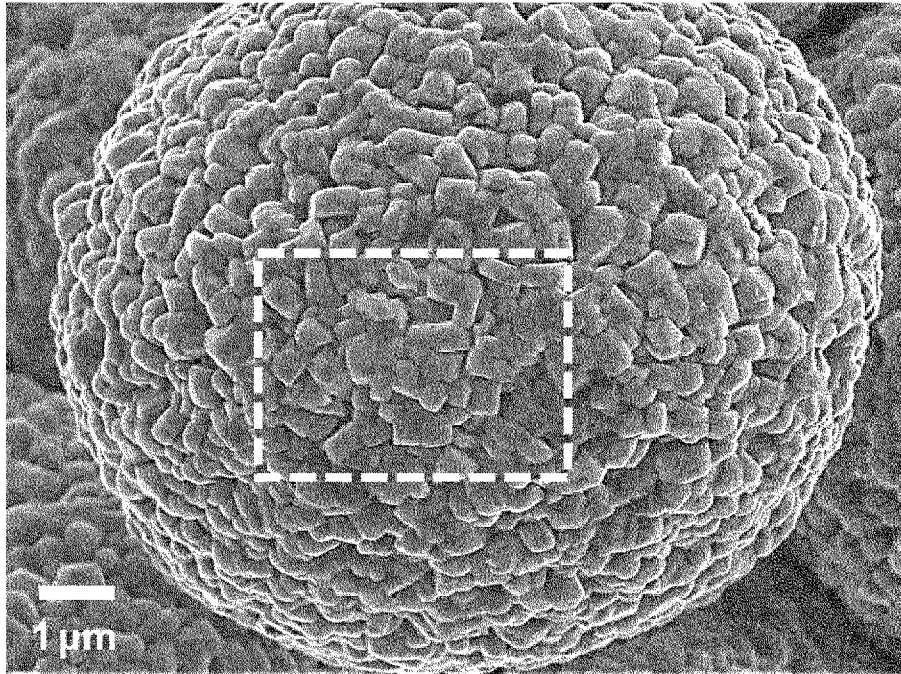


Figura 1a

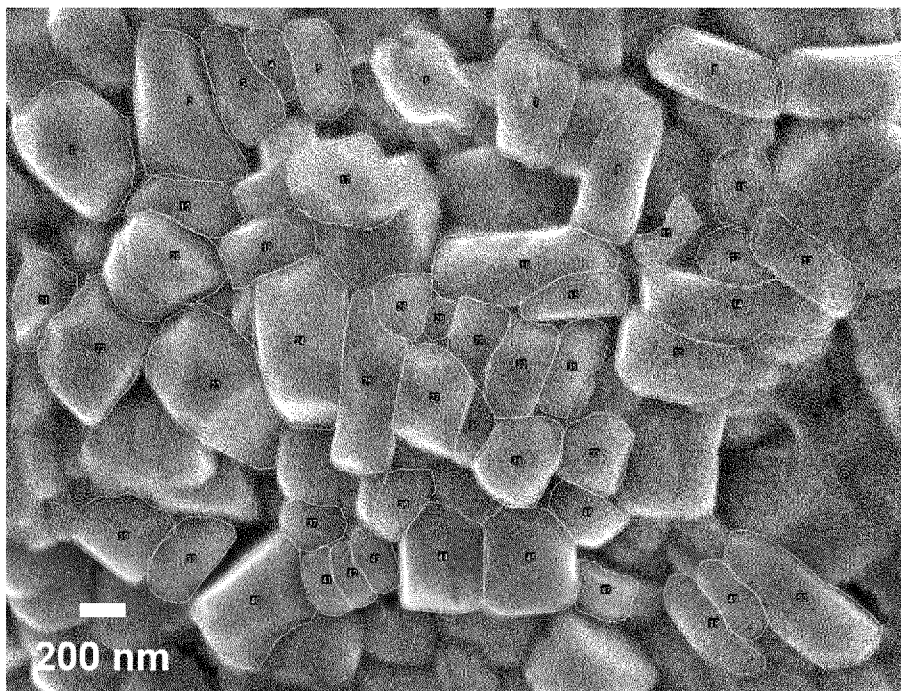


Figura 1b

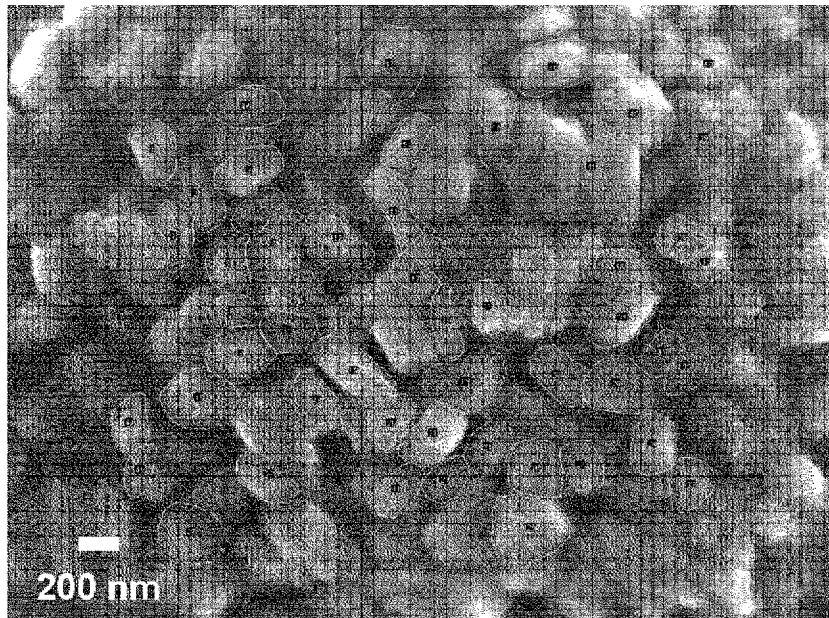


Figura 1c

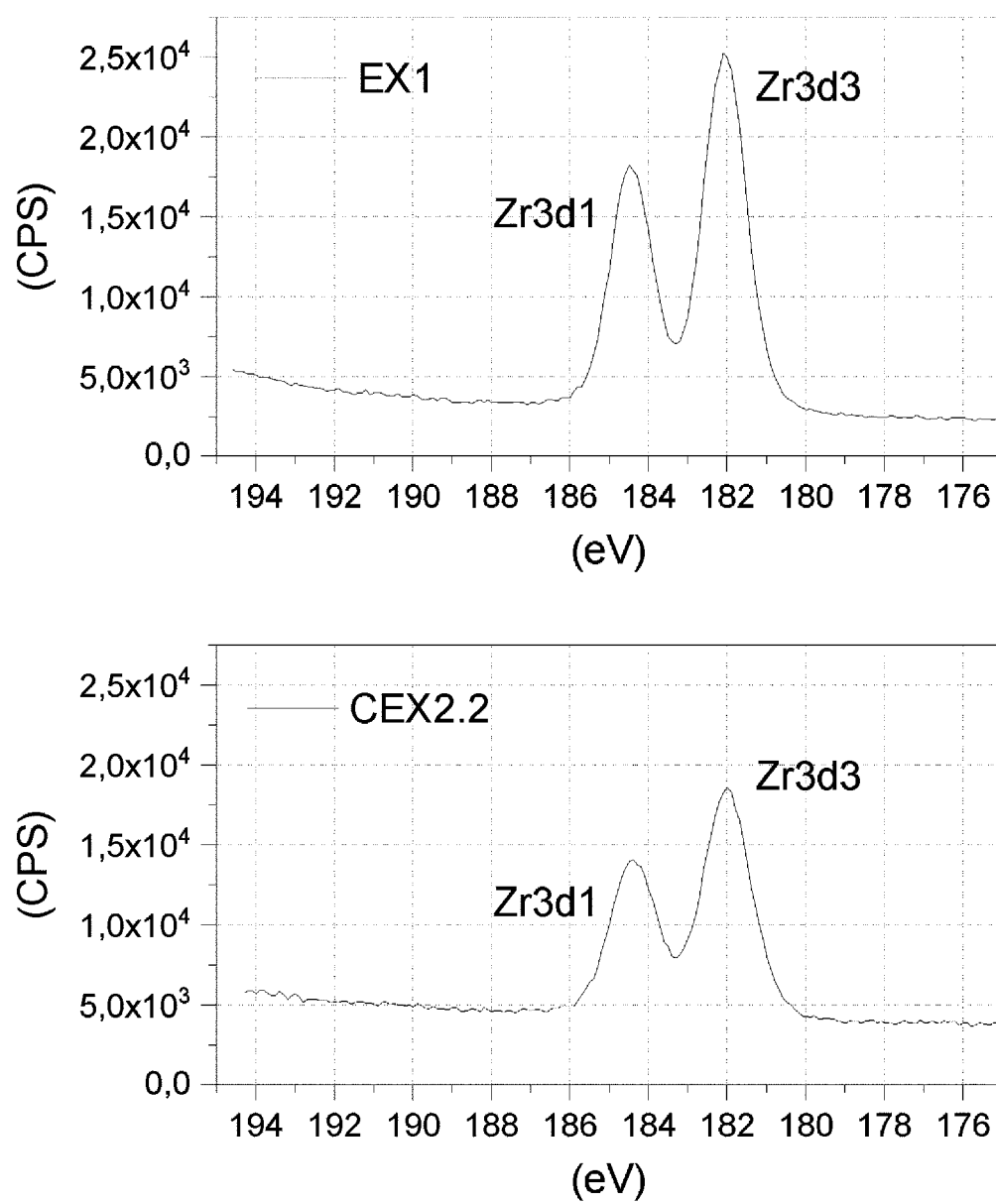


Figura 2

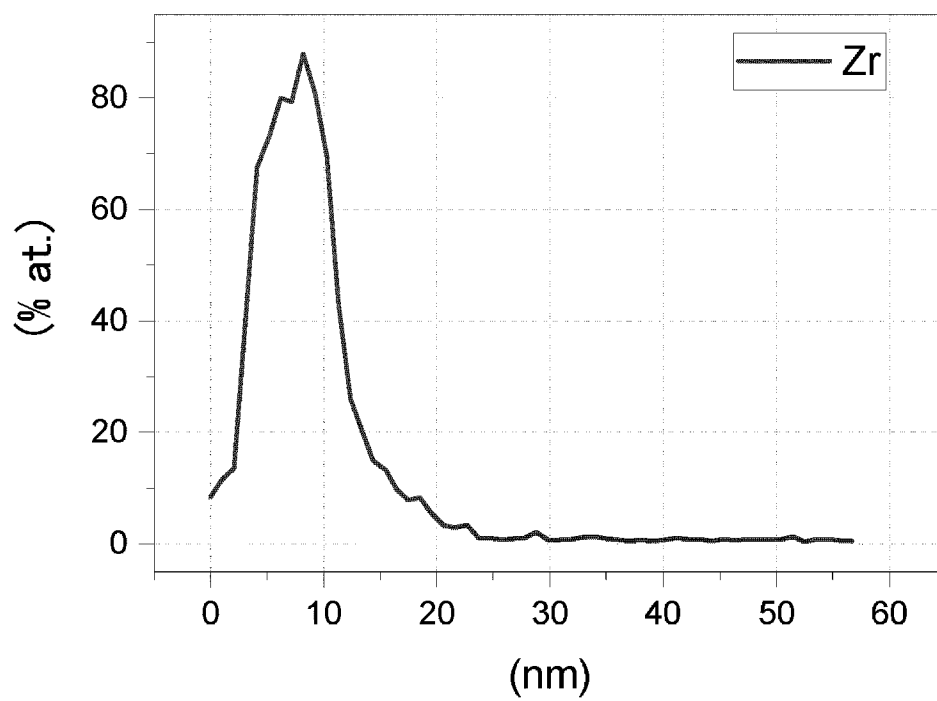


Figura 3