

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 988 547**

51 Int. Cl.:

C01G 53/04 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2021 PCT/EP2021/075441**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.04.2022 WO22078702**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2021 E 21773836 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024 EP 4229008**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de (oxi)hidróxido particulado, y (oxi)hidróxido particulado y su utilización**

30 Prioridad:

13.10.2020 EP 20201539

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

21.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BERGNER, BENJAMIN, JOHANNES, HERBERT;
BERK, RAFAEL, BENJAMIN y
GARVE, LENNART, KARL, BERNHARD**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 988 547 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de fabricación de (oxi)hidróxido particulado, y (oxi)hidróxido particulado y su utilización

La presente invención está dirigida a un proceso para fabricar un (oxi)hidróxido particulado de TM en el que los TM son metales y los TM comprenden al menos un 60 % en moles de níquel y en el que dicho proceso comprende las etapas de:

(a) proporcionar una solución acuosa (α) que contiene sales solubles en agua de Ni y de al menos un metal seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos un metal adicional seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, y en el intervalo de 0,01 a 0,05% en moles, con referencia a TM, de α - o β -aminoácido o su sal de metal alcalino, y una solución acuosa (β) que contiene un hidróxido de metal alcalino y, opcionalmente, una solución acuosa (γ) que contiene amoníaco,

(b) combinar una solución (α) y una solución (β) y, si corresponde, una solución (γ) a un valor de pH en el intervalo de 10,0 a 13,0 en un reactor de tanque agitado, para de este modo crear partículas sólidas de un hidróxido que contiene níquel, estando dichas partículas sólidas en suspensión.

Las baterías secundarias de iones de litio son dispositivos modernos para almacenar energía. Se han contemplado y se contemplan muchos campos de aplicación, desde pequeños dispositivos, tales como teléfonos móviles y ordenadores portátiles, hasta baterías para automóviles y otras baterías para la electromovilidad. Diversos componentes de las baterías desempeñan un papel decisivo con respecto al rendimiento de la batería, tales como el electrolito, los materiales de los electrodos y el separador. Se ha prestado especial atención a los materiales del cátodo. Se han sugerido varios materiales, tales como los fosfatos de litio y hierro, los óxidos de litio y cobalto y los óxidos de litio, níquel, cobalto y manganeso. Aunque se han llevado a cabo numerosas investigaciones, las soluciones encontradas hasta ahora siguen siendo mejorables.

El material del electrodo es de crucial importancia para las propiedades de una batería de iones de litio. Los óxidos mixtos de metales de transición que contienen litio han cobrado especial importancia, por ejemplo, las espinelas y los óxidos mixtos de estructura estratificada, en especial los óxidos mixtos de níquel, manganeso y cobalto que contienen litio; véase, por ejemplo, el documento EP 1 189 296. Sin embargo, no sólo es importante la estequiometría del material del electrodo, sino también otras propiedades, tales como la morfología y las propiedades superficiales.

Los óxidos mixtos correspondientes se suelen preparar mediante un proceso de dos etapas. En una primera etapa, se prepara una sal poco soluble del metal o metales de transición precipitándola a partir de una solución, por ejemplo, un carbonato o un hidróxido. En muchos casos, esta sal poco soluble también se denomina precursor. En una segunda etapa, la sal precipitada del metal o metales de transición se mezcla con un compuesto de litio, por ejemplo, Li_2CO_3 , LiOH o Li_2O , y se calcina a altas temperaturas, por ejemplo, de 600 a 1100 °C.

Las baterías de iones de litio existentes todavía tienen potencial de mejora, en especial en lo que respecta a la densidad de energía. A fin de ello, el material del cátodo debe tener una alta capacidad específica. Esto puede lograrse, por ejemplo, por medio de una excelente forma regular de las partículas de material activo del cátodo. Normalmente, la morfología del precursor se traduce en la morfología del material activo del cátodo, a menos que se altere significativamente durante la calcinación.

En los documentos WO 2012/095381 y WO 2013/117508 se desvelan procesos para la precipitación de hidróxidos o carbonatos en los que se utilizan recipientes con compartimentos. Se introduce mucha energía en el compartimento o compartimentos respectivos. Sin embargo, llevar a cabo dicho proceso a escala comercial es difícil.

Se ha observado que en el curso de la ampliación, el proceso de fabricación de precursores es muy sensible a los cambios del valor del pH. Pequeños cambios en el valor del pH pueden tener un impacto significativo en las propiedades del precursor, por ejemplo en el diámetro de las partículas.

El documento EP 3 023 391 A1 desvela un oxihidróxido compuesto de níquel-manganeso para su uso como material activo catódico en una pila secundaria de litio.

El documento WO 2020/094482 A1 desvela un procedimiento para fabricar un hidróxido compuesto de níquel a partir de una solución acuosa de sales solubles en agua de níquel y de al menos una de cobalto y manganeso.

Un objeto de la presente invención era proporcionar un proceso para fabricar precursores de materiales activos catódicos para baterías de iones de litio que tengan una alta densidad de energía volumétrica y una excelente estabilidad cíclica. Más particularmente, por lo tanto, un objeto de la presente invención era proporcionar materiales de partida para baterías que fueran adecuados para producir baterías de iones de litio con una alta densidad de energía volumétrica y una excelente estabilidad cíclica. Otro objeto de la presente invención era proporcionar un proceso por medio del cual se puedan preparar materiales de partida adecuados para baterías de iones de litio. Además, el objeto era proporcionar un proceso para fabricar precursores que no fuera sensible a los cambios de pH.

Sin desear estar ligado a ninguna teoría, se puede suponer que el proceso de litiación depende del diámetro de partícula, la porosidad y el área superficial específica de un precursor. Uno de los objetos de la presente invención era

proporcionar un proceso para fabricar precursores que se puedan litiar de forma muy eficaz. Más particularmente, por lo tanto, un objeto de la presente invención era proporcionar materiales de partida para baterías que puedan litiarse de una manera muy eficiente.

5 En consecuencia, se ha descubierto el proceso definido al principio, en lo sucesivo también denominado proceso de la invención o proceso de acuerdo con la (presente) invención. El proceso de la invención puede llevarse a cabo en forma de un proceso discontinuo o en forma de un proceso continuo o semicontinuo. Los preferentes son procesos continuos.

El procedimiento inventivo comprende al menos dos etapas, en lo sucesivo también denominadas etapa (a) y etapa (b), y puede comprender subetapas. El proceso inventivo se describirá con más detalle a continuación.

10 El procedimiento inventivo es un procedimiento para la fabricación de un (oxi)hidróxido particulado de TM en el que TM son metales y TM comprende al menos 60 mol-% de níquel y en el que dicho procedimiento comprende las etapas de

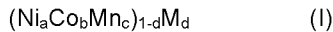
15 (a) proporcionar una solución acuosa (α) que contiene sales solubles en agua de Ni y de al menos un metal seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos un metal adicional seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, y en el intervalo de 0,01 a 0,05% en moles, con referencia a TM, de α - o β -aminoácido o su sal de metal alcalino, y una solución acuosa (β) que contiene un hidróxido de metal alcalino y, opcionalmente, una solución acuosa (γ) que contiene amoníaco,

20 (b) combinar una solución (α) y una solución (β) y, si corresponde, una solución (γ) a un valor de pH en el intervalo de 10,0 a 13,0 en un reactor de tanque agitado, para de este modo crear partículas sólidas de un hidróxido que contiene níquel, estando dichas partículas sólidas en suspensión.

En una realización de la presente invención, con un diámetro de partícula promedio (D50) en el intervalo de 2 a 20 μm , preferentemente de 3 a 16 μm , más preferentemente de 5 a 12 μm , determinado por medio de difracción LÁSER.

En una realización de la presente invención, los precursores inventivos tienen una distribución de tamaño de partícula [(D90) - (D10)] dividida por (D50) está en el intervalo de 0,35 a 2, preferentemente de 0,35 a 0,5 o de 0,8 a 1,4.

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



con

30 a estando en el intervalo de 0,7 a 0,99, preferentemente de 0,83 a 0,92,
 b estando en el intervalo de 0,01 a 0,2, preferentemente de 0,03 a 0,15,
 c estando en el intervalo entre 0 y 0,2, preferentemente entre 0,03 y 0,15,
 d estando en el intervalo de cero a 0,1, preferentemente de 0,003 a 0,03,
 M es al menos uno de Al, Mg, Nb, Ta, Ti, Mo, W y Zr, y
 b + c > cero, y a + b + c = 1.

35 El procedimiento inventivo es un procedimiento para fabricar un (oxi)hidróxido particulado de TM. En el contexto de la presente invención, por "(oxi)hidróxidos" se entienden hidróxidos y no sólo se incluyen hidróxidos estequiométricamente puros, sino especialmente también compuestos que, además de cationes de metales de transición e iones hidróxido, también presentan aniones distintos de los iones hidróxido, por ejemplo iones óxido e iones carbonato, o aniones que se derivan del material de partida del metal de transición, por ejemplo acetato o nitrato y especialmente sulfato. Los iones de óxido pueden proceder de una oxidación parcial, por ejemplo la absorción de oxígeno durante el secado. El carbonato puede proceder del uso de hidróxido de metal alcalino de grado técnico.

Además, el sulfato también puede estar presente como impureza en las realizaciones en las que se utilizó un sulfato como material de partida, por ejemplo en un porcentaje de 0,001 a 1 mol-%, preferentemente de 0,01 a 0,5 mol-%. Dicho sulfato se despreciará en el contexto de la presente invención.

45 En una realización de la presente invención, el (oxi)hidróxido precipitado de TM tiene la fórmula $TMO_x(OH)_y(CO_3)_t$ con $0 \leq x < 1$, $1 < y \leq 2,2$, y $0 \leq t \leq 0,3$, preferentemente $0,005 \leq t \leq 0,05$.

50 Ciertos elementos son omnipresentes. Por ejemplo, el sodio, el cobre y el cloruro son detectables en determinadas proporciones muy pequeñas en prácticamente todos los materiales inorgánicos. En el marco de la presente invención no se tienen en cuenta proporciones inferiores al 0,02% en moles de cationes o aniones. Cualquier hidróxido mixto obtenido de acuerdo con el proceso inventivo que contenga menos del 0,02 % en moles de sodio se considera, por tanto, libre de sodio en el contexto de la presente invención.

El proceso inventivo se lleva a cabo en un reactor de tanque agitado e incluye llevar a cabo el proceso inventivo en un reactor de tanque agitado como reactor discontinuo en un reactor de tanque agitado continuo o en una cascada de al menos dos reactores de tanque agitado continuos, por ejemplo en una cascada de 2 a 4 reactores de tanque agitado

continuos. Es preferente llevar a cabo el proceso inventivo en un reactor continuo de tanque agitado. Los reactores continuos de tanque agitado contienen al menos un sistema de rebose que permite extraer continuamente -o a intervalos- la pulpa -o licor madre- de dicho reactor continuo de tanque agitado.

5 En las realizaciones en las que el recipiente agitado es un reactor de tanque agitado continuo o una cascada de al menos dos reactores de tanque agitado, los reactores de tanque agitado respectivos tienen un sistema de desbordamiento. Suspensión que contiene hidróxido metálico mixto precipitado de TM y un licor madre. En el contexto de la presente invención, el licor madre comprende sales hidrosolubles y, opcionalmente, otros aditivos presentes en solución. Algunos ejemplos de posibles sales hidrosolubles incluyen sales de metales alcalinos de los contraiones de metales de transición, por ejemplo, acetato de sodio, acetato de potasio, sulfato de sodio, sulfato de potasio, nitrato de sodio, nitrato de potasio, haluro de sodio, haluro de potasio, incluidas las correspondientes sales de amonio, por ejemplo, nitrato de amonio, sulfato de amonio y/o haluro de amonio. El licor madre comprende preferentemente sulfato de sodio y sulfato de amonio y amoniaco.

10 En una realización de la presente invención, el proceso inventivo se lleva a cabo en un recipiente equipado con un clarificador. En un clarificador, el licor madre se separa del hidróxido metálico mixto precipitado de TM y se retira el licor madre.

15 En la etapa (a), se proporcionan varias soluciones:

solución acuosa (α) que contenga sales hidrosolubles de Ni y de al menos un metal seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, de al menos otro metal seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, y en el intervalo de 0,01 a 0,05 mol-%, referido a TM, de α - o β -aminoácido o su sal de metal alcalino,

20 y una solución acuosa (β) que contenga un hidróxido de metal alcalino

y, opcionalmente, una solución acuosa (γ) que contenga amoniaco. Preferentemente, la presente invención se lleva a cabo sin el uso de una solución (γ).

25 En la etapa (a), se proporciona una solución acuosa que contiene sales solubles en agua de Ni y de al menos un metal seleccionado entre Co y Mn, solución (α). La selección de sales refleja la composición de la TM, y el contenido molar de níquel es de al menos el 60 %, referido a la TM. Si procede, la solución (α) contiene al menos otro metal seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, La solución (α) contiene además en el intervalo de 0,01 a 0,05 mol-%, referido a TM, de α - o β -aminoácido o su sal de metal alcalino. Ejemplos de α -aminoácidos son la cisteína, la prolina, la asparagina, la leucina, el ácido aspártico, la lisina, la fenilalanina, la α -alanina -en lo sucesivo también denominada brevemente alanina-, la valina, la serina, y un ejemplo de β -aminoácido es la β -alanina. Ejemplos de sales de metales alcalinos son el litio, el sodio y el potasio. También son posibles los α - o β -aminoácidos parcialmente neutralizados. Son preferentes, por ejemplo, la sal sódica de alanina, de glicina y de serina. Sin querer atarnos a ninguna teoría, suponemos que dicho aminoácido está formando un complejo con cualquiera de los TM, por ejemplo con el níquel.

Aún más preferentemente, los α -aminoácidos se seleccionan entre la glicina y sus sales de sodio y potasio.

35 La α -alanina puede proporcionarse como L-alanina o alanina racémica o como L-alanina parcialmente racemizada. La serina puede suministrarse como L-serina o serina racémica o parcialmente racemizada. Es preferente la glicina como aminoácido.

40 Dicha solución (α) puede fabricarse disolviendo sales hidrosolubles de TM, por ejemplo los sulfatos, en agua y añadir a continuación aminoácido seleccionado entre glicina, alanina y serina o sus sales de metales alcalinos en la cantidad mencionada. Es posible también disolver sales hidrosolubles de TM, por ejemplo los sulfatos, en presencia de dicho α - o β -aminoácido o su sal de metal alcalino en agua. Es preferente, sin embargo, formar dicha solución (α) combinando una solución acuosa de dicho α - o β -aminoácido o su sal de metal alcalino con una solución acuosa de sal(es) soluble(s) en agua de TM, por ejemplo inmediatamente antes de combinar la solución (α) recién formada con la solución (β) y, en su caso, la solución (γ). Dicha formación puede llevarse a cabo como premezcla en una boquilla en Y.

45 El término sales hidrosolubles de níquel o de metales diferentes del níquel se refiere a sales que presentan una solubilidad en agua destilada a 25 °C de 25 g/l o más, la cantidad de sal se determina en omisión del agua cristalina y del agua procedente de los acuo-complejos. Las sales solubles en agua de níquel y cobalto pueden ser preferentemente las respectivas sales solubles en agua de Ni²⁺ y Co²⁺. Los ejemplos de sales hidrosolubles de níquel y manganeso son los sulfatos, los nitratos, los acetatos y los haluros, especialmente los cloruros. Se prefieren los nitratos y los sulfatos, de los cuales se prefieren los sulfatos.

La solución (α) puede tener un valor de pH en el intervalo de 2 a 5. Es preferente no añadir amoniaco a la solución (α).

55 En la etapa (a), se proporciona además una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, en lo sucesivo también denominada solución (β). Un ejemplo de hidróxidos de metales alcalinos es el hidróxido de litio, es preferente el

- hidróxido de potasio y una combinación de hidróxido de sodio y potasio, e incluso más preferente es el hidróxido de sodio.
- 5 La solución (β) puede contener cierta cantidad de carbonato, por ejemplo, del 0,1 al 2 % en peso, en referencia a la cantidad respectiva de hidróxido de metal alcalino, añadido deliberadamente o por medio del envejecimiento de la solución o del respectivo hidróxido de metal alcalino.
- La solución (β) puede tener una concentración de hidróxido en el intervalo de 0,1 a 12 mol/l, preferentemente de 6 a 10 mol/l.
- El valor de pH de la solución (β) es preferentemente 13 o superior, por ejemplo 14,5.
- 10 En una realización de la presente invención, se proporciona una solución acuosa (α). La solución (γ) contiene amoníaco. La solución (γ) puede tener un pH comprendido entre 8 y 10 y una concentración de amoníaco comprendida entre 1 y 25 mol/l.
- En una realización de la presente invención, la solución acuosa (α) y la solución acuosa (β) y, si procede, la solución acuosa (γ) tienen una temperatura en el intervalo de 10 a 75°C antes de combinarse en dicho reactor de tanque agitado.
- 15 En la etapa (b), se combinan solución acuosa (α) y solución acuosa (β) y, si corresponde, solución acuosa (γ) a un valor de pH en el intervalo de 10,0 a 13,0 en un reactor de tanque agitado, para de este modo crear sólidas partículas de un hidróxido que contiene níquel, estando dichas partículas sólidas en suspensión.
- En el curso de la etapa (b), la solución acuosa (α) y la solución acuosa (β) se introducen en un reactor. Preferentemente, la solución acuosa (α) y la solución acuosa (β) se introducen en el reactor de forma que la estequiometría de los metales de TM, por un lado, y de los iones hidróxido, por otro, sean "correctas", es decir, que las estequiometrías coincidan con la estequiometría del hidróxido respectivo a precipitar. En otra realización de la presente invención, las estequiometrías se ajustan de forma que esté presente un exceso de hidróxido, por ejemplo de 1 a 5 mol-% con respecto al hidróxido.
- 20 En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas (α) y (β) y -si procede, (γ)- se introducen en el reactor de tanque agitado a través de entradas separadas. En una realización de la presente invención, al menos una de las entradas está situada directamente encima del vórtice causado por la agitación.
- En una realización de la presente invención, las soluciones acuosas (α) y (β) y -si procede- (γ) se introducen en dicho recipiente agitado a través de dos entradas, por ejemplo, dos tuberías cuyas salidas están situadas una al lado de la otra, por ejemplo en paralelo, o a través de un mezclador en Y.
- 25 En una realización preferente de la presente invención, las al menos dos entradas están diseñadas como un mezclador coaxial que comprende dos tuberías dispuestas coaxialmente a través de las cuales se introducen soluciones acuosas (α) y (β) en un reactor de tanque agitado. En una realización de la presente invención, la etapa (b) se lleva a cabo mediante el uso de dos o más tuberías dispuestas coaxialmente a través de las cuales se introducen las soluciones acuosas (α) y (β) y -en su caso- (γ) en dicho reactor de tanque agitado. En otra realización de la presente invención, la etapa de introducción se lleva a cabo mediante el uso de exactamente un sistema de tuberías dispuestas coaxialmente a través de las cuales se introducen las soluciones acuosas (α) y (β) y -en su caso- (γ) en dicho reactor de tanque agitado.
- 30 En una realización preferente, las soluciones acuosas (α) y (β) se introducen en el reactor de tanque agitado a través de una boquilla coaxial.
- 35 En las realizaciones en las que se utiliza una cascada de al menos 2 reactores continuos de tanque agitado, las soluciones acuosas (α) y (β) y, si procede, la solución (γ), se introducen en el reactor de tanque agitado situado más arriba.
- El reactor o reactores de tanque agitado utilizados en la presente invención comprenden un agitador. Dicho agitador puede seleccionarse entre turbinas de paletas de paso, turbinas Rushton, agitadores de brazo transversal, paletas de disolución y agitadores de hélice. Los agitadores pueden funcionar a velocidades de rotación que conduzcan a un aporte medio de energía comprendido entre 0,1 y 10 W/l, preferentemente entre 1 y 7 W/l.
- 45 Además, el reactor o reactores de tanque agitado utilizados en la presente invención pueden comprender uno o más deflectores, por ejemplo de uno a cuatro.
- 50 En una realización de la presente invención, la etapa (b) se puede realizar a una temperatura en el intervalo de 20 a 90°C, preferentemente de 30 a 80°C y más preferentemente de 35 a 75°C. La temperatura se determina en el reactor de tanque agitado.

En una realización de la presente invención, la etapa (b) tiene una duración en el intervalo de 10 minutos a 10 horas. En las realizaciones en las que el proceso inventivo se lleva a cabo como proceso continuo, la duración se refiere al tiempo de residencia medio.

5 En una realización de la presente invención, la etapa (b) puede realizarse a presión ambiente. En otras realizaciones, la etapa (b) se realiza a una presión ligeramente elevada, por ejemplo de 10 a 100 mbar por encima de la presión ambiente.

La etapa (b) puede realizarse bajo aire, bajo atmósfera de gas inerte, por ejemplo bajo atmósfera de gas noble o nitrógeno, o bajo atmósfera de gas reductor. Algunos ejemplos de gases reductores son, por ejemplo, el CO y el SO₂. Es preferente el trabajo en atmósfera de gas inerte.

10 En una realización de la presente invención, el proceso inventivo se lleva a cabo en un reactor de tanque agitado que está equipado con un clarificador. En un clarificador, el licor madre se separa del hidróxido de TM precipitado y se retira el licor madre.

15 En una realización de la presente invención, la etapa (b) se lleva a cabo en dos subetapas (b1) y (b2), y en la que la subetapa (b1) se lleva a cabo a un valor de pH que es de 0,2 a 2,0 unidades más alto que en la subetapa (b2). En otras palabras, el valor de pH en la subetapa (b2) es de 0,2 a 2,0 unidades inferior al de la subetapa (b1). La disminución del valor de pH puede lograrse, por ejemplo, añadiendo menos amoníaco en la subetapa (b2) que en la subetapa (b1), o seleccionando una mayor proporción de hidróxido de metal alcalino respecto a TM en la subetapa (b1) en comparación con la subetapa (b2), o añadiendo un ácido, por ejemplo ácido sulfúrico. Sin embargo, el valor de pH en la subetapa (b2) sigue siendo de al menos 10,0. Preferentemente, la duración de la etapa (b2) es mayor que la duración de la etapa (b1).

20 En una realización de la presente invención, las subetapas (b1) y (b2) se llevan a cabo de forma que los sólidos de la subetapa (b1) se aíslan y se utilizan como semilla sólida para la subetapa (b2). En otras realizaciones, las subetapas (b1) y (b2) se llevan a cabo de forma que la suspensión obtenida de la subetapa (b1) se utiliza *in situ* para la subetapa (b2).

25 En una realización de la presente invención, las subetapas (b1) y (b2) se prefoman de forma que el α - o β -aminoácido o su respectiva sal de metal alcalino se añade en ambas subetapas o al menos en una subetapa, por ejemplo en la subetapa (b2). Esta última realización puede lograrse llevando a cabo la subetapa (b1) combinando una solución (α) que contenga sales solubles en agua de TM pero no aminoácido ni su respectiva sal de metal alcalino con una solución (β) y, opcionalmente, una solución (γ), seguido de la combinación en la subetapa (b2) de una solución (α) con una solución (β) y, opcionalmente, una solución (γ).

30 En otra realización de la presente invención, la etapa (b) se lleva a cabo a un valor de pH que varía en 0,2 unidades como máximo. De este modo, el valor del pH es esencialmente constante durante la etapa (b).

35 Al llevar a cabo el proceso inventivo, se forma una suspensión acuosa. El proceso inventivo es muy robusto frente a cambios no deseados del valor del pH. A partir de dicha suspensión acuosa, puede obtenerse un hidróxido mixto particulado por medio de etapas de separación sólido-líquido, por ejemplo filtrado, secado por pulverización, secado bajo gas inerte o aire, o similares. Si se seca al aire, puede producirse una oxidación parcial y obtenerse un (oxi)hidróxido mixto de TM.

Los precursores obtenidos de acuerdo con el proceso inventivo son excelentes materiales de partida para materiales activos catódicos que son adecuados para producir baterías con una densidad de energía volumétrica máxima.

40 Otro aspecto de la presente invención se refiere a precursores, en lo sucesivo también denominados precursores inventivos. Los precursores inventivos son (oxi)hidróxidos particulados de TM en los que la TM comprende al menos 70 mol-% de níquel y en los que dicho (oxi)hidróxido tiene un diámetro medio de partícula (D50) en el intervalo de 2 a 20 μm en los que la TM incluye al menos un metal seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos otro metal seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, y en el que dicho (oxi)hidróxido contiene en el intervalo de 500 a 45 ppm a 1% en peso de C como carbono orgánico, y en el que al menos 60 vol. mol-% de níquel se encuentra en el intervalo de 2 a 20 μm .-% de las partículas secundarias consisten en partículas primarias aglomeradas que están esencialmente orientadas radialmente.

A fin de cuantificar el carbono orgánico, todo el carbono se convierte típicamente en dióxido de carbono por tratamiento térmico bajo atmósfera de oxígeno y midiendo el CO₂ por espectroscopia infrarroja.

50 El carbono orgánico es preferentemente glicina, alanina o serina o cualquiera de sus sales de metales alcalinos.

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

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

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

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



con

10 a estando en el intervalo de 0,7 a 0,99, preferentemente de 0,83 a 0,92,
 b estando en el intervalo de 0,01 a 0,2, preferentemente de 0,03 a 0,15,
 c estando en el intervalo entre 0 y 0,2, preferentemente entre 0,03 y 0,15,
 d estando en el intervalo de cero a 0,1, preferentemente de 0,003 a 0,03,
 M es al menos uno de Al, Mg, Nb, Ta, Ti, Mo, W y Zr, y
 b + c > cero, y a + b + c = 1.

15 En una realización de la presente invención, el precursor inventivo tiene un volumen total de poro/intrusión en el intervalo de 0,033 a 0,1 ml/g, preferentemente de 0,035 a 0,07 ml/g en el intervalo de tamaño de poro de 20 a 600 Å, determinado por adsorción de N₂, determinada de acuerdo con DIN 66134 (1998), cuando la preparación de la muestra para la medición de adsorción de N₂ se realiza por desgasificación a 120°C durante 60 minutos.

Los precursores de la invención tienen un diámetro medio de partícula secundaria D50 en el intervalo de 2 a 20 µm, preferentemente de 3 a 16 µm e incluso más preferentemente de 5 a 12 µm.

20 En una realización de la presente invención, los precursores inventivos tienen una superficie específica según BET (en lo sucesivo también "superficie BET") en el intervalo de 2 a 70 m²/g, preferentemente de 4 a 50 m²/g. La superficie BET puede determinarse mediante adsorción de nitrógeno tras la desgasificación de la muestra a 200 °C durante 30 minutos o más y más allá de este tiempo, de conformidad con la norma DIN ISO 9277:2010.

25 En una realización de la presente invención, los precursores inventivos tienen una distribución de tamaño de partícula [(D90) - (D10)] dividida por (D50) está en el intervalo de 0,35 a 2, preferentemente de 0,35 a 0,5 o de 0,8 a 1,4.

En una realización de la presente invención, los precursores inventivos tienen una distribución de tamaño de partícula bimodal con el primer máximo en el intervalo de 3 a 7 µm ("la partícula más pequeña") y el segundo máximo en el intervalo de 11 a 17 µm ("las partículas más grandes"). Aún más preferentemente, el volumen total de las partículas más pequeñas está en el intervalo del 10 al 25% del volumen total de las partículas más grandes.

30 En una realización de la presente invención, las partículas del precursor inventivo muestran una estructura de múltiples círculos concéntricos, por ejemplo de al menos 10 y preferentemente hasta 200 anillos. Estos anillos concéntricos pueden detectarse cuando se analiza una sección transversal de dichas partículas por medio de SEM. La estructura puede compararse con los anillos de crecimiento de los árboles, en los que cada uno de los anillos de crecimiento tiene una resistencia comprendida entre 5 y 500 nm.

35 En una realización de la presente invención, las partículas de los precursores inventivos tienen un factor de forma en el intervalo de 0,87 a 0,99.

40 Los precursores inventivos son excelentemente adecuados para fabricar materiales activos catódicos con una alta densidad energética. Tales materiales activos de cátodo pueden fabricarse mezclando el precursor inventivo con una fuente de litio, por ejemplo, Li₂O o LiOH o Li₂CO₃, cada uno libre de agua o como hidratos, y calcinación, por ejemplo a una temperatura en el intervalo de 600 a 1000°C. Otro aspecto de la presente invención es, por tanto, el uso de precursores inventivos para la fabricación de materiales activos catódicos para baterías de iones de litio, y otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de material activo catódico para baterías de iones de litio -en lo sucesivo también denominado calcinación inventiva- en el que dicho procedimiento comprende las etapas de mezclar un (oxi)hidróxido de metal de transición particulado inventivo con una fuente de litio y tratar térmicamente dicha mezcla a una temperatura en el intervalo de 600 a 1000°C. Preferentemente, la relación entre el precursor inventivo y la fuente de litio en dicho proceso se selecciona de manera que la relación molar de Li y TM esté en el intervalo de 0,95:1 a 1,2:1, más preferentemente de 0,98 a 1,05.

50 En una realización de la presente invención, el precursor inventivo se calienta a una temperatura en el intervalo de 600 a 1000°C - y por lo tanto deshidratado o "pre-calcinado" - antes de mezclarlo con una fuente de litio. En dichas realizaciones, se mezcla un (oxi)hidróxido de metal de transición en partículas precalcinado con una fuente de litio y dicha mezcla se trata térmicamente a una temperatura en el intervalo de 600 a 1000°C. Preferentemente, la relación entre el precursor inventivo precalcinado y la fuente de litio se selecciona de forma que la relación molar de Li y TM esté en el intervalo de 0,95:1 a 1,2:1, más preferentemente de 0,98 a 1,05.

Ejemplos de calcinaciones inventivas incluyen tratamiento térmico a una temperatura en el intervalo de 600 a 900°C, preferentemente de 650 a 850°C. Los términos "tratamiento térmico" y "tratamiento térmico" se usan indistintamente en el contexto de la presente invención.

5 En una realización de la presente invención, la mezcla obtenida para la calcinación inventiva se calienta de 600 a 900 °C con una velocidad de calentamiento de 0,1 a 10 °C/min.

En una realización de la presente invención, la temperatura se eleva antes de alcanzar la temperatura deseada de 600 a 900°C, preferentemente de 650 a 800°C. Por ejemplo, primero la mezcla obtenida de la etapa (d) se calienta a una temperatura de 350 a 550°C y luego se mantiene constante durante un tiempo de 10 min a 4 horas, y luego se aumenta a 650 a 800°C y luego se mantiene de 650 a 800°C durante 10 minutos a 10 horas.

10 En una realización de la presente invención, la calcinación inventiva se lleva a cabo en un horno de solera de rodillos, un horno de empuje o un horno rotatorio o una combinación de al menos dos de los anteriores. Los hornos giratorios tienen la ventaja de una muy buena homogeneización del material fabricado en ellos. En los hornos de solera de rodillos y en los hornos de empuje, pueden establecerse con bastante facilidad diferentes condiciones de reacción con respecto a las distintas etapas. En los ensayos a escala de laboratorio, también son viables los hornos tubulares y de
15 caja y los hornos de tubo partido.

En una forma de realización de la presente invención, la calcinación de acuerdo con la invención se lleva a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno, por ejemplo en una mezcla de nitrógeno y aire, en una mezcla de gas raro y oxígeno, en aire, en oxígeno o en aire enriquecido en oxígeno. En una realización preferente, la atmósfera en la etapa (d) se selecciona entre aire, oxígeno y aire enriquecido con oxígeno. El aire enriquecido con oxígeno puede ser, por
20 ejemplo, una mezcla 50:50 en volumen de aire y oxígeno. Otras opciones son mezclas 1:2 en volumen de aire y oxígeno, mezclas 1:3 en volumen de aire y oxígeno, mezclas 2:1 en volumen de aire y oxígeno y mezclas 3:1 en volumen de aire y oxígeno.

En una realización de la presente invención, la calcinación inventiva se lleva a cabo bajo una corriente de gas, por ejemplo aire, oxígeno y aire enriquecido con oxígeno. Este flujo de gas puede denominarse flujo de gas forzado. Dicha corriente de gas puede tener un caudal específico comprendido entre 0,5 y 15 m³/h·kg de material de acuerdo con la fórmula general $Li_{1+x}TM_{1-x}O_2$. El volumen se determina en condiciones normales: 298 Kelvin y 1 atmósfera. Dicha corriente de gas es útil para la eliminación de productos de escisión gaseosos tales como agua y dióxido de carbono.

En una realización de la presente invención, la calcinación inventiva tiene una duración en el intervalo de una hora a 30 horas. Es preferente de 10 a 24 horas. El tiempo a una temperatura superior a 600 °C se cuenta, calentando y
30 manteniendo, pero el tiempo de enfriamiento se desprecia en este contexto.

Un aspecto adicional de la presente invención se refiere a cátodos que comprenden al menos un material activo de electrodo en partículas de acuerdo con la presente invención. Son especialmente útiles para las baterías de iones de litio. Las baterías de iones de litio que comprenden al menos un cátodo de acuerdo con la presente invención muestran un buen comportamiento cíclico/estabilidad. Los electrodos que comprenden al menos un material catódico activo en partículas de acuerdo con la presente invención también se denominan en lo sucesivo cátodos inventivos o cátodos de acuerdo con la presente invención.

Específicamente, los cátodos inventivos contienen

- (1) al menos un material activo de electrodo en partículas inventivo,
- (2) carbono en forma eléctricamente conductora,
- 40 (3) un material aglutinante, también denominado aglutinante o aglutinantes (3), y, preferentemente,
- (4) un colector de corriente.

En una realización preferente, los cátodos inventivos contienen

- (1) de 80 a 98% en peso de material activo de electrodo de partículas inventivo,
- (2) de 1 a 17% en peso de carbono,
- 45 (3) del 1 al 15 % en peso de aglutinante, porcentajes referidos a la suma de (1), (2) y (3).

Los cátodos de acuerdo con la presente invención pueden comprender componentes adicionales. Pueden comprender un colector de corriente, tal como, pero no limitado a, una lámina de aluminio. Pueden comprender además carbono conductor y un aglutinante.

Los cátodos de acuerdo con la presente invención contienen carbono en modificación eléctricamente conductor, en breve también denominado carbono (2). El carbono (2) puede seleccionarse entre hollín, carbono activo, nanotubos de carbono, grafeno y grafito, y entre combinaciones de al menos dos de los anteriores.

Los aglutinantes (3) adecuados se seleccionan preferentemente entre (co)polímeros orgánicos. Los (co)polímeros adecuados, es decir, homopolímeros o copolímeros, se pueden seleccionar, por ejemplo, entre (co)polímeros obtenibles por (co)polimerización aniónica, catalítica o por radicales libres, especialmente entre polietileno,

poliacrilonitrilo, polibutadieno, poliestireno y copolímeros de al menos dos comonómeros seleccionados entre etileno, propileno, estireno, (me)acrilonitrilo y 1,3-butadieno. El polipropileno también es adecuado. También son adecuados el poliisopreno y los poliacrilatos. Se da particular preferencia al poliacrilonitrilo.

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

10 En el contexto de la presente invención, por polietileno no sólo se entiende homopolietileno, sino también copolímeros de etileno que comprenden al menos 50% en moles de etileno copolimerizado y hasta 50% en moles de al menos otro comonómero, por ejemplo α -olefinas tales como propileno, butileno (1-buteno), 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-penteno, y también isobuteno, vinilaromáticos, por ejemplo estireno, y también ácido (me)acrílico, acetato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres alquílicos C₁-C₁₀ del ácido (me)acrílico, especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, y también ácido maleico, anhídrido maleico y anhídrido itacónico. El polietileno puede ser HDPE o LDPE.

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

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

Otro aglutinante (3) preferente es el polibutadieno.

Otros aglutinantes (3) adecuados se seleccionan entre óxido de polietileno (PEO), celulosa, carboximetilcelulosa, poliimidias y alcohol polivinílico.

25 En una realización de la presente invención, el aglutinante (3) se selecciona de entre aquellos (co)polímeros que tienen un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 50.000 a 1.000.000 g/mol, preferentemente a 500.000 g/mol.

El aglutinante (3) puede ser (co)polímeros reticulados o no reticulados.

30 En una realización particularmente preferente de la presente invención, el aglutinante (3) se selecciona a partir de (co)polímeros halogenados, especialmente a partir de (co)polímeros fluorados. Por (co)polímeros halogenados o fluorados se entienden aquellos (co)polímeros que comprenden al menos un (co)monómero (co)polimerizado que tiene al menos un átomo de halógeno o al menos un átomo de flúor por molécula, más preferentemente al menos dos átomos de halógeno o al menos dos átomos de flúor por molécula. Ejemplos: cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno (PVdF), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVdF-HFP), copolímeros de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno, copolímeros de perfluoroalquil vinil éter, copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno y copolímeros de etileno-clorofluoroetileno.

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

40 Los cátodos inventivos pueden comprender de 1 a 15% en peso de aglutinante(s), refiriéndose al material activo del cátodo inventivo. En otras realizaciones, los cátodos de la invención pueden comprender de 0,1 a menos de 1% en peso de aglutinantes.

Además se describe una batería que contiene al menos un cátodo que comprende material activo del cátodo inventivo, carbono y aglutinante, al menos un ánodo y al menos un electrolito.

45 Las realizaciones de los cátodos inventivos se han descrito anteriormente en detalle.

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

50 Dicho electrolito puede comprender al menos un disolvente no acuoso, al menos una sal electrolítica y, opcionalmente, aditivos.

Los disolventes no acuosos para los electrolitos pueden ser líquidos o sólidos a temperatura ambiente y se seleccionan preferentemente entre polímeros, éteres cíclicos o acíclicos, acetales cíclicos y acíclicos y carbonatos orgánicos cíclicos o acíclicos.

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

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

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

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

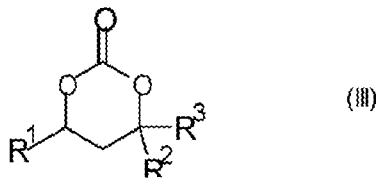
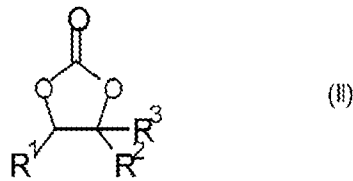
Los ejemplos de éteres cíclicos adecuados son el tetrahidrofurano y el 1,4-dioxano.

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

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

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

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



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

Preferentemente, R¹ es metilo y R² y R³ son cada uno hidrógeno, o R¹, R² y R³ son cada uno hidrógeno.

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



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

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

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

Las sales electrolíticas preferentes se seleccionan entre $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , dándose preferencia particular a LiPF_6 y $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

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

Los separadores compuestos de poliolefina, en particular polietileno o polipropileno, pueden tener una porosidad en el intervalo de 35 a 45%. Los diámetros de poro adecuados se encuentran, por ejemplo, en el intervalo de 30 a 500 nm.

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

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

Las baterías que se describen a continuación presentan una buena estabilidad cíclica y un bajo desvanecimiento de la capacidad.

20 Las baterías, como se describe a continuación, pueden comprender dos o más celdas electroquímicas que se combinan entre sí, por ejemplo, pueden conectarse en serie o en paralelo. Es preferente la conexión en serie. En tales baterías, al menos una de las células electroquímicas contiene al menos un cátodo de acuerdo con la invención. Preferentemente, en las celdas electroquímicas de acuerdo con la presente invención, la mayoría de las celdas electroquímicas contienen un cátodo de acuerdo con la presente invención. Aún más preferentemente, en las baterías de acuerdo con la presente invención todas las celdas electroquímicas contienen cátodos de acuerdo con la presente invención.

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

30 **Breve descripción del dibujo, Figura 1:**

- A: Recipiente agitado
- B: Agitador
- C: Alimentación de la solución (β)
- D: Alimentación de la solución (γ)
- 35 E: Alimentación de la solución (α)
- F: Baffles
- G: Motor para agitadores

Ejemplos de trabajo:

General:

40 Los datos de difracción de rayos X (DRX) en polvo se recogieron mediante el uso de un difractómetro de laboratorio (D8 Discover, Bruker AXS GmbH, Karlsruhe). El instrumento estaba equipado con un tubo de rayos X de molibdeno. La radiación K-alfa característica se monocromatizó mediante el uso de un monocromador primario de germanio curvado tipo Jo-hansson. Los datos se recogieron en la geometría de reflexión de Bragg-Brentano en un intervalo de 2θ de $5,0$ a 50° , aplicando un tamaño de paso de $0,019^\circ$. Se utilizó un detector de área LYNXEYE para recoger la
45 señal de rayos X dispersa.

A los fines de las mediciones de DRX, los precursores se molieron mediante el uso de un molino tubular IKA y una cámara de molienda desechable MT40.100. El polvo se colocó en un portamuestras y se aplanó con una placa de vidrio.

50 Los análisis de refinamiento de Rietveld de las microestructuras de los materiales precursores se realizaron utilizando el software DIFFRAC.TOPAS V6 (Bruker AXS GmbH) que da acceso al tamaño de cristalito correspondiente. Durante el ajuste de los picos se tuvo en cuenta el ensanchamiento instrumental, lo que permitió separar el ensanchamiento instrumental del ensanchamiento de la muestra. La contribución de la muestra se determina mediante el uso de una única función de perfil lorentziano que se define por medio de la siguiente ecuación:

$$\beta = \frac{\lambda}{L \cos \theta}$$

La determinación de la proporción y el grado de orientación radial de las partículas primarias se llevó a cabo a partir de imágenes SEM transversales del precursor respectivo.

5 La Figura 2 es un diagrama que ilustra la dirección radial de las partículas primarias. Breve descripción de la Figura 2: Las variables de la Figura 2 tienen el siguiente significado:

A: Partícula secundaria

B: Partícula primaria

C: Centro de la partícula secundaria

D: Centro de la partícula primaria

10 E: Dirección radial, definida como la dirección desde el centro de la partícula secundaria al centro de la partícula primaria

F: Orientación de la partícula primaria, definida como la orientación del vector propio con el mayor valor propio de la matriz de covarianza calculada para la máscara binaria de la partícula primaria

G: Ángulo entre la orientación de la partícula primaria y la dirección radial ideal

15 Para cada partícula primaria, se determina el ángulo absoluto mínimo (G) entre la dirección radial (E) y la dirección del eje mayor de la partícula primaria (F). Por lo tanto, un ángulo de 0 significa que la partícula primaria está orientada hacia la dirección radial ideal, y cuanto mayor sea el ángulo, menor será la orientación radial ideal. La distribución de los ángulos G sobre las partículas primarias cuantifica el grado de orientación radial de la muestra en su conjunto. Para una orientación radial perfecta, la distribución se situará en cero, mientras que para una orientación aleatoria perfecta los ángulos se distribuirán uniformemente entre 0 y 90 grados con ángulos medios y medianos de 45 grados.

20 A fin de determinar el factor de forma y la relación de ejes de las muestras, ambas propiedades se determinaron primero para al menos 50 partículas individuales de cada muestra y luego se promediaron.

El factor de forma de las partículas individuales se calculó a partir del perímetro y el área determinados a partir de imágenes SEM de vista superior:

25
$$\text{Factor de forma} = (4\pi \cdot \text{área}) / (\text{perímetro})^2$$

Mientras que una esfera perfecta tiene un factor de forma de 1,0, cualquier desviación de la esfericidad perfecta da lugar a factores de forma < 1,0

30 A fin de determinar la relación de ejes del cuadro delimitador de una sola partícula, se establece el cuadro delimitador rectangular más pequeño posible alrededor de la imagen SEM de vista superior de una partícula. La relación de ejes se calcula a partir de la longitud de los dos lados a_1 y a_2 (con $a_1 \geq a_2$) por medio de: relación de ejes de la caja delimitadora = a_1/a_2 .

Mientras que, una esfera perfecta poseería una relación de ejes de la caja delimitadora de 1,0, todas las desviaciones de la esfericidad perfecta conducen a una relación de ejes > 1,0.

35 A fin de cuantificar la cantidad de carbono (orgánico), se llenaron 100 mg de material en un vaso de cerámica de un solo uso. Se añadieron a la muestra unos 0,5 g de granulado de hierro y se cubrió la mezcla con una capa de unos 1,5 g de granulado de wolframio. La muestra se calentó en un caudal de oxígeno puro en el horno de inducción de un analizador Eltra CS 800 y el carbono de la muestra se convirtió en dióxido de carbono, que se cuantificó en los gases de combustión por medio de espectrometría infrarroja.

40 A fin de cuantificar la estabilidad del proceso de precipitación correspondiente, el factor de estabilidad stab se determinó como el cambio máximo en d50 al aumentar el pH del proceso en 0,2 unidades de pH.

La glicina tenía una pureza > 99% y se adquirió a Sigma Aldrich

Agua: desionizada, salvo que se indique lo contrario

I. Fabricación de los precursores inventivos y de los precursores comparativos

45 **1.1 Fabricación de los precursores comparativos C-TM-OH.1, C-TM-OH.4 y de los precursores inventivos TM-OH.2, TM-OH.3, TM-OH.5 y de la fracción de semilla en suspensión s.1:**

Todos los experimentos se llevaron a cabo en un reactor de tanque agitado de 2,4 L ("Reactor 1") equipado con deflectores y un agitador de brazo cruzado, ver Figura 1.

50 El tubo de alimentación de la solución (α) se separó de los otros dos tubos 8 cm cada uno, mientras que el tubo de la solución (γ) se separó 2,5 cm del tubo de la solución (β). Todos los tubos tenían un diámetro exterior de 6 mm, un diámetro interior de 2 mm y se montaron de forma que la salida correspondiente quedara aproximadamente 5 cm por

debajo del nivel del líquido. En el contexto de dichos ejemplos de trabajo, este recipiente también se denomina "recipiente 1". El recipiente 1 tuvo un desbordamiento constante de nitrógeno durante todas las reacciones.

Al comienzo de cada ejemplo experimental, el reactor 1 se cargó con 2 l de agua. La temperatura se fijó en 55 °C. El elemento agitador se activó y funcionó constantemente a 1000 rpm (revoluciones por minuto, aporte medio de energía ~4,5 W/l).

I.1.1 Fabricación del precursor comparativo C-TM-OH.1:

- Solución C-(α.1): NiSO₄, CoSO₄ and MnSO₄ (TM.1, relación molar 83:12:05, concentración total de metales de transición: 1,65 mol/kg) en agua
- Solución (β.1) 25wt% NaOH en agua
- Solución (γ.1) de 25wt% de amoníaco en agua

Las soluciones C-(α.1), (β.1) y γ.1 se introdujeron simultáneamente en el reactor 1. La relación molar de amoníaco y TM.1 se ajustó a 0,25. La suma de los flujos de volumen se estableció para ajustar el tiempo de residencia medio a 5 horas. El caudal de solución (β,1) se ajustó por medio de un circuito de regulación de pH para mantener el valor de pH en el recipiente agitado a un valor constante de 11,9. El reactor 1 se hizo funcionar continuamente manteniendo constante el nivel de líquido en el recipiente. Se recogió un hidróxido de TM.1 por medio del caudal libre del recipiente. La suspensión resultante contenía unos 120 g/l de hidróxido de TM₁. La suspensión se lavó con agua y una solución acuosa de hidróxido sódico (1 kg de solución acuosa de hidróxido sódico al 25% en peso por kg de precursor), se filtró y se secó a 120 °C durante 14 horas. Se obtuvo el precursor comparativo C-TM-OH.1.

I.1.2 Fabricación del precursor inventivo TM-OH.2:

- Solución (α.2): NiSO₄, CoSO₄ and MnSO₄ (TM.2, relación molar 83:12:05, concentración total de metales de transición: 1,65 mol/kg) en agua, y glicina, relación molar de glicina a TM.2: 0,01
- Solución (β.2) 25wt% NaOH en agua
- Solución (γ.2) de 25wt% de amoníaco en agua

Las soluciones (α.2), (β.2) y γ.2 se introdujeron simultáneamente en el reactor 1. La relación molar de amoníaco y TM.2 se ajustó a 0,15. La suma de los flujos de volumen se estableció para ajustar el tiempo de residencia medio a 5 horas. El caudal de solución (β,2) se ajustó mediante un circuito de regulación de pH para mantener el valor de pH en el recipiente agitado a un valor constante de 11,9. El reactor 1 se hizo funcionar continuamente manteniendo constante el nivel de líquido en el recipiente. Se recogió un hidróxido de TM.2 por medio del caudal libre del recipiente. La suspensión resultante contenía unos 120 g/l de hidróxido TM.2. La suspensión se lavó con agua y una solución acuosa de hidróxido sódico (1 kg de solución acuosa de hidróxido sódico al 25 % en peso por kg de hidróxido sólido), se filtró y se secó a 120 °C durante 14 horas. Se obtuvo el precursor inventivo TM-OH.2.

I.1.3 Fabricación del precursor inventivo TM-OH.3:

- Solución (α.3): NiSO₄, CoSO₄ and MnSO₄ (TM.3, relación molar 83:12:05, concentración total de metales de transición: 1,65 mol/kg) en agua, y glicina, relación molar de glicina a TM.3: 0,03
- Solución (β.3) 25wt% NaOH en agua
- Solución (γ.3) de 25wt% de amoníaco en agua

Las soluciones (α.3), (β.3) y γ.3 se introdujeron simultáneamente en el reactor 1. La relación molar de amoníaco y ZM.3 se ajustó a 0,15. La suma de los flujos de volumen se estableció para ajustar el tiempo de residencia medio a 5 horas. El caudal de solución (β,3) se ajustó por medio de un circuito de regulación de pH para mantener el valor de pH en el recipiente agitado a un valor constante de 11,4. El reactor 1 se hizo funcionar continuamente manteniendo constante el nivel de líquido en el recipiente. Se recogió un hidróxido mixto TM.3 por medio de caudal libre del recipiente. La suspensión resultante contenía unos 120 g/l de hidróxido mixto de TM.3. La suspensión se lavó con agua y una solución acuosa de hidróxido sódico (1 kg de solución acuosa de hidróxido sódico al 25 % en peso por kg de hidróxido sólido), se filtró y se secó a 120 °C durante 14 horas. Se obtuvo el precursor inventivo TM-OH.3.

Las imágenes SEM de C-TM-OH.1, TM.OH.2 y TM.OH.3 se muestran en las Figuras 3 y 4.

Tabla 1: Resumen de las propiedades de -TM-OH.1, TM.OH.2 y TM.OH.3

precursor	estabilidad	D50 [µm]	amplitud	Superficie BET [m ² /g]	Contenido de C [% en peso]	Factor de forma	Relación de ejes BB	G [°]	tamaño de cristalito [nm]
C-TM-OH.1	2,8	12,5	1,3	25	0,11	0,82	1,33	11	87
TM-OH.2	0,2	11,6	1,3	52	0,23	0,89	1,31	-	83

TM-OH.3	0,3	9,0	1,2	55	0,30	0,93	1,15	2	102
---------	-----	-----	-----	----	------	------	------	---	-----

El contenido en carbono orgánico corresponde, por ejemplo, a la diferencia de contenido en C de TM-OH.2 y C-TM-OH.1.

La orientación de la partícula primaria fue cuantificada por el ángulo G entre la orientación de la partícula primaria y la dirección radial ideal, comparar arriba.

5 **I.1.4 Fabricación del precursor inventivo precalcinado TMO.3:**

TM-OH.3 se vertió en un crisol de aluminio y se calentó a 400 °C durante 60 min aplicando una velocidad de calentamiento de 1 K/min bajo atmósfera de oxígeno. Se obtuvo TMO.3-W. Se determinó que la cantidad de carbono orgánico en d-TM.OH.3 era del 0,08% en peso, frente al 0,30% en TM-OH.3.

I.1.5 Fabricación del precursor comparativo C-TM-OH.1:

- 10 Solución C-(α.4): NiSO₄ MnSO₄ (TM.4, relación molar 95: 05, concentración total de metales de transición: 1,65 mol/kg) en agua
 Solución (β.4) 25 % en peso NaOH en agua
 Solución (γ.4) de 25% en peso de amoníaco en agua

15 Las soluciones C-(α.4), (β.4) y γ.4) se introdujeron simultáneamente en el reactor 1. La relación molar de amoníaco y TM.4 se ajustó a 0,25. La suma de los flujos de volumen se estableció para ajustar el tiempo de residencia medio a 5 horas. El caudal de solución (β.4) se ajustó por medio de un circuito de regulación de pH para mantener el valor de pH en el recipiente agitado a un valor constante de 11,3. El reactor 1 se hizo funcionar continuamente manteniendo constante el nivel de líquido en el recipiente. Se recogió una mezcla de hidróxido de TM.4 por medio de caudal libre del recipiente. La suspensión resultante contenía unos 120 g/l de hidróxido mixto de TM.4. La suspensión se lavó con agua y una solución acuosa de hidróxido sódico (1 kg de solución acuosa de hidróxido sódico al 25% en peso por kg de precursor), se filtró y se secó a 120 °C durante 14 horas. Se obtuvo el precursor comparativo C-TM-OH.4.

I.1.6 Fabricación del precursor inventivo TM-OH.2:

- 25 Solución (α.5): NiSO₄ y MnSO₄ (TM.5, relación molar 95:05, concentración total de metales de transición: 1,65 mol/kg) en agua, y glicina, relación molar de glicina a TM.5: 0,01
 Solución (β.5) 25wt% NaOH en agua
 Solución (γ.5) de 25wt% de amoníaco en agua

30 Las soluciones (α.5), (β.5) y γ.5) se introdujeron simultáneamente en el reactor 1. La relación molar de amoníaco y TM.5 se ajustó a 0,15. La suma de los flujos de volumen se estableció para ajustar el tiempo de residencia medio a 5 horas. El caudal de solución (β.5) se ajustó por medio de un circuito de regulación de pH para mantener el valor de pH en el recipiente agitado a un valor constante de 10,3. El reactor 1 se hizo funcionar continuamente manteniendo constante el nivel de líquido en el recipiente. Se recogió un hidróxido de TM.5 por medio del caudal libre del recipiente. La suspensión resultante contenía unos 120 g/l de hidróxido TM.5. La suspensión se lavó con agua y una solución acuosa de hidróxido sódico (1 kg de solución acuosa de hidróxido sódico al 25 % en peso por kg de hidróxido sólido), se filtró y se secó a 120 °C durante 14 horas. Se obtuvo el precursor inventivo TM-OH.2.

35 Mientras que durante la fabricación de C-TM.OH.4 se observaron cambios severos del valor de pH, todos ellos acompañados de cambios no deseados de la distribución del tamaño de partícula, la precipitación de TM-OH.5 mostró un proceso estable con un valor de pH y una distribución del tamaño de partícula constantes durante todo el tiempo de reacción.

Las imágenes SEM de C-TM-OH.4 y TM.OH.5 se muestran en la Figura 5.

40 Tabla 2: Resumen de las propiedades de C-TM-OH.4 y TM.OH.5

precursor	estabilizador	D50 [μm]	amplitud	Superficie BET [m ² /g]	Contenido de C [% en peso]	Factor de forma	Relación de ejes BB
C-TM-OH.4	3,2	11,3	1,3	30	n.d.	0,78	1,26
TM-OH.5	0,1	10,7	1,3	36	n.d.	0,87	1,20
n.d.: no determinado							

1.1.7 Fabricación de la fracción de purín de semillas s₁:

Solución C-(α .6): NiSO₄, CoSO₄ and MnSO₄ (TM.6, relación molar 87:05:08, concentración total de metales de transición: 1,65 mol/kg) en agua

Solución (β .6) 25wt% NaOH en agua

Solución (γ .6) de 25wt% de amoníaco en agua

5 Etapa (b1.6):

Las soluciones C-(α .6), (β .6) y (γ .6) se introdujeron simultáneamente en el reactor 1. La relación molar de amoníaco y TM.6 se ajustó a 0,2. La suma de los flujos de volumen se estableció para ajustar el tiempo de residencia medio a 5 horas. El caudal de solución (β .6) se ajustó por medio de un circuito de regulación de pH para mantener el valor de pH en el recipiente agitado a un valor constante de 12,15. El reactor 1 se hizo funcionar continuamente manteniendo constante el nivel de líquido en el recipiente. Después de haber hecho funcionar el reactor 1 durante un tiempo de 15 horas, la distribución del tamaño de las partículas no cambió más. Posteriormente, se vació el recipiente de recogida y se recogió la fracción de purín de semillas s_1 durante 5 horas cada una. La fracción de purín de semillas s_1 tenía un contenido en sólidos de 120 g/l y se caracterizaba por un d_{50} de 4,1 μm y una amplitud de $(d_{90}-d_{10})/d_{50} = 1,69$.

15 I.2 Fabricación del precursor comparativo C-TM-OH.6 y del precursor inventivo TM-OH.7, etapas C-(b2.6) y (b2.7)

Las siguientes reacciones se llevaron a cabo en el Reactor 2, similar al Reactor 1, pero con un volumen de 3,2 litros.

I.2.1 Fabricación del precursor comparativo C-TM-OH.6:

El reactor 2 se cargó con 1,6 l de agua que contenía 61 g de sulfato de amonio y se calentó a 55 °C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió solución (β .6) hasta que el valor de pH fue de 12,05. Se ajustó el agitador a 1000 rpm y se añadieron 320 ml de suspensión s_1 . El reactor 2 se alimentó continuamente con la solución C-(α .6), (β .6) y (γ .6) de forma que el valor de pH de las aguas madres fuera de 12,05 y la relación molar de NH₃ a TM.6 fue 0,55. El licor madre se separó del sólido y se retiró del reactor por medio de un clarificador fijado a la parte superior del reactor. Los caudales individuales de las soluciones se ajustaron a un tiempo de residencia medio de 5 horas. La velocidad del agitador se mantuvo constante. Las partículas se cultivaron hasta que alcanzaron un tamaño de partícula de alrededor de 13 a 14 μm y posteriormente se filtraron, se lavaron con agua, se secaron y se tamizaron, con un tamaño de malla de 30 μm . Se obtuvo el precursor comparativo C-TM-OH.6.

I.2.2 Fabricación del precursor inventivo TM-OH.7

Solución (α .7): NiSO₄, CoSO₄ and MnSO₄ (TM.7, relación molar 87:05:08, concentración total de metales de transición: 1,65 mol/kg) en agua, y glicina, relación molar de glicina a TM.3: 0,03

Solución (β .7) 25 % en peso NaOH en agua

Solución (γ .7) de 25 % en peso de amoníaco en agua

El reactor 2 se cargó con 1,6 l de agua que contenía 61 g de sulfato de amonio y se calentó a 55 °C en atmósfera de nitrógeno. Se añadió solución (β .6) hasta que el valor de pH fue de 12,05. Se ajustó el agitador a 1000 rpm y se añadieron 320 ml de licor s_1 . El reactor 2 se alimentó continuamente con solución (α .7), (β .7) y (γ .7) de forma que el valor de pH de las aguas madre fuera de 12,05 y la relación molar de NH₃ a TM.7 fuera de 0,55. El licor madre se separó del sólido y se retiró del reactor por medio de un clarificador fijado a la parte superior del reactor. Los caudales individuales de las soluciones se ajustaron a un tiempo de residencia medio de 5 horas. La velocidad del agitador se mantuvo constante. Las partículas se cultivaron hasta que alcanzaron un tamaño de partícula de alrededor de 13 a 14 μm y posteriormente se filtraron, se secaron y tamizaron, con un tamaño de malla de 30 μm . Se obtuvo el precursor inventivo TM-OH.2.

II. Fabricación de materiales activos catódicos y fabricación de electrodos

II.1 Fabricación del material activo catódico comparativo C-CAM.1 y de los materiales activos catódicos inventivos CAM.2 y CAM.3:

El precursor respectivo se trató térmicamente a unos 300 °C. El material precalcinado respectivo se mezcló con LiOH·H₂O, Al₂O₃ y Zr(OH)₄ en proporción molar de Li:(Ni+Co+Mn) de 1,05:1, Al:(Ni+Co+Mn) de 0,02:1, Zr Li:(Ni+Co+Mn) de 0,0025:1, se vertió en un crisol de alúmina y se calentó a 750 °C durante 6 horas bajo atmósfera de oxígeno (10 intercambios/h), velocidad de calentamiento de 3 °C/min. El material activo catódico resultante se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 10 °C / min y posteriormente se tamizó mediante el uso de un tamaño de malla de 30 μm para obtener el material activo catódico comparativo C-CAM.1 a partir del precursor C-TM-OH.1 y los materiales activos catódicos inventivos CAM.2 a partir del precursor TM-OH.2 y CAM.3 a partir del precursor d-TM.OH.3.

II.2 Fabricación del material activo catódico C-CAM.4 comparativo y del material activo catódico CAM.5 inventivo:

5 El precursor respectivo se mezcló con LiOH·H₂O en una relación molar de Li:(Ni+Co+Mn) de 1,05:1, se vertió en un crisol de alúmina y se calentó a 750°C durante 6 horas en atmósfera de oxígeno (10 intercambios/h), velocidad de calentamiento de 3 °C/min. El material activo catódico resultante se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y posteriormente se tamizó mediante el uso de un tamaño de malla de 30 µm para obtener el material activo catódico comparativo C-CAM.4 a partir del precursor C-TM-OH. 4 y los materiales activos catódicos CAM.5 del precursor TM-OH.5.

II.3 Fabricación del material activo catódico C-CAM.6 comparativo y del material activo catódico CAM.7 inventivo:

10 El precursor respectivo se mezcló con LiOH·H₂O, Al₂O₃ y Zr(OH)₄ en una relación molar de Li:(Ni+Co+Mn) de 1,05:1, Al:(Ni+Co+Mn) de 0,02:1, Zr Li:(Ni+Co+Mn) de 0,003:1, se vertió en un crisol de alúmina y se calentó a 760°C durante 6 horas en atmósfera de oxígeno (10 intercambios/h), velocidad de calentamiento de 1,3°C/min. El material resultante se enfrió a temperatura ambiente a una velocidad de enfriamiento de 10 °C/min y posteriormente se tamizó mediante el uso de un tamaño de malla de 30 µm para obtener el material activo catódico comparativo C-CAM.6 a partir del precursor C-TM-OH.6 y los materiales activos catódicos CAM.7 de la invención a partir del precursor TM-OH.7.

15 II.4 Fabricación de electrodos y pruebas

Fabricación de electrodos y mediciones electroquímicas en media celda:

20 Los electrodos contenían 94% del respectivo material activo del cátodo inventivo o comparativo, 3% de negro de carbón (Super C65) y 3% de aglutinante (fluoruro de polivinilideno, Solef 5130). Las suspensiones se mezclaron en N-metil-2-pirrolidona y se fundieron en papel de aluminio por medio de rasqueta. Después de secar los electrodos durante 6 h a 105 °C al vacío, se perforaron, pesaron y secaron electrodos circulares a 120 °C al vacío durante 12 horas antes de introducirlos en una caja de guantes llena de Ar.

25 Se ensamblaron celdas electroquímicas tipo moneda en una caja de guantes llena de argón. El electrodo positivo de 14 mm de diámetro (carga 8,0±0,5 mg cm⁻²) se separó de la lámina de Li de 0,58 mm de espesor por medio de un separador de fibra de vidrio (Whatman GF/D). Se usó como electrolito una cantidad de 95 µl de LiPF₆ 1 M en carbonato de etileno (EC):carbonato de etilmetilo (EMC), 3:7 en peso. Las células se sometieron a ciclos galvanostáticos en un ciclador de baterías Maccor 4000 entre 3,1 y 4,3 V a temperatura ambiente aplicando las siguientes tasas C:

Tabla 4: Procedimiento de ensayo electroquímico de las semiceldas de moneda.

	Carga	Descarga
Ciclo 1	0,1 C	0,1 C
Ciclo 2-6	0,2 C + CV*	0,2 C
Ciclo 7 y 8	0,5 C + CV*	0,5 C
Ciclo 9 y 10	0,5 C + CV*	2,0 C
Ciclo 11 y 12	0,5 C + CV*	3,0 C
Ciclo 13 y 14	0,5 C + CV*	0,5 C
Ciclo 15	Medición de la resistencia	
Ciclo 16 - 40	0,5 C + CV*	1,0 C
Ciclo 41 - 42	0,5 C + CV*	0,5 C
Ciclo 43	Medición de la resistencia	
Ciclo 44 - 68	0,5 C + CV*	1,0 C

Después de cargar a las tasas C indicadas, todas las etapas de carga excepto la primera se terminaron con una etapa de tensión constante (CV*) durante 1 hora, o hasta que la corriente alcanzó 0,02C.

30 Durante la medición de la resistencia (realizada cada 25 ciclos a 25 °C), la célula se cargó a 0,2 C para alcanzar un estado de carga del 50%, en relación con la capacidad de descarga anterior. A fin de equilibrar la célula, se llevó a cabo un circuito abierto durante 30 minutos. Por último, se aplicó una corriente de descarga de 2,5 C durante 30 s para medir la resistencia. Al final del impulso de corriente, la célula se equilibró de nuevo durante 30 minutos en circuito abierto y se descargó de nuevo a 0,2 C hasta 3,0 V.

ES 2 988 547 T3

Tabla 5: Capacidad de descarga (CC) y eficiencia coulombica (EC) del material activo catódico comparativo C-CAM.6 y de los materiales activos catódicos inventivos CAM.7.

CAM	1 ^{er} ciclo DC [mA h/g]	1 ^{er} ciclo CE	5 ^t ciclo DC [mA h/g]	25 ^t ciclo DC [mA h/g]	50 ^{mo} ciclo [m Ah/g]
C-CAM.6	205	87,5	202	185	177
CAM.7	210	89,1	206	188	182

REIVINDICACIONES

1. Proceso para preparar un (oxi)hidróxido particulado de TM en el que TM son metales y TM comprende al menos 60 % en moles de níquel y en el que dicho proceso comprende las etapas de:

- 5 (a) proporcionar una solución acuosa (α) que contiene sales solubles en agua de Ni y de al menos un metal seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos un metal adicional seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, y en el intervalo de 0,01 a 0,05% en moles, con referencia a TM, de α - o β -aminoácido o su sal de metal alcalino, y una solución acuosa (β) que contiene un hidróxido de metal alcalino y, opcionalmente, una solución acuosa (γ) que contiene amoniaco,
 10 (b) combinar una solución (α) y una solución (β) y, si corresponde, una solución (γ) a un valor de pH en el intervalo de 10,0 a 13,0 en un reactor de tanque agitado, para de este modo crear partículas sólidas de un hidróxido que contiene níquel, estando dichas partículas sólidas en suspensión.

2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que TM es una combinación de metales de acuerdo con la fórmula general (I)



15 con

- a estando en el intervalo de 0,7 a 0,99,
 b siendo cero o estando en el intervalo de 0,01 a 0,2,
 c estando en el intervalo de 0 a 0,2, y
 20 d estando en el intervalo de cero a 0,1,
 M es al menos uno de Al, Mg, Nb, Ta, Ti, Mo, W y Zr, y
 b + c > 0; cero, y a + b + c = 1.

3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2 en el que dicho α -aminoácido se selecciona entre glicina y sus sales de sodio y potasio.

- 25 4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que las soluciones acuosas (α) y (β) se introducen en el reactor de tanque agitado a través de una boquilla coaxial.

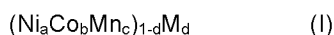
5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (b) se lleva a cabo en dos subetapas (b1) y (b2), y en el que la subetapa (b1) se lleva a cabo a un valor de pH que es de 0,2 a 2,0 unidades superior al de la subetapa (b2).

- 30 6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las etapas 1 a 4, en el que la etapa (b) se lleva a cabo a un valor de pH que varía en 0,2 unidades como máximo.

7. Partículas de (oxi)hidróxido de TM en el que TM comprende al menos 70 mol-% de níquel y en el que dicho (oxi)hidróxido tiene un diámetro medio de partícula secundaria (D50) en el intervalo de 2 a 20 μ m en el que TM incluye al menos un metal seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos otro metal seleccionado entre Ti, Zr, Mo, W, Al, Mg, Nb y Ta, y en el que dicho (oxi)hidróxido contiene en el intervalo de 500 a 1% en peso de C como carbono orgánico, y en el que al menos 60 vol. de (oxi)hidróxido se encuentra en el intervalo de 1 a 1 μ m en peso de C como carbono orgánico.-% de las partículas secundarias consisten en partículas primarias aglomeradas que son artículos primarios perfectamente orientados radialmente y partículas primarias cuya desviación a una orientación perfectamente radial es como máximo de 5 grados.

- 40 8. Partículas de (oxi)hidróxido de acuerdo con la reivindicación 7 en las que sus partículas presentan múltiples anillos concéntricos, detectables mediante Microscopía Electrónica de Barrido de una sección transversal de dichas partículas.

9. Partículas de (oxi)hidróxido de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que TM es una combinación de metales de acuerdo con la fórmula general (I).



45 con

- a estando en el intervalo de 0,7 a 0,99,
 b siendo cero o estando en el intervalo de 0,01 a 0,2,
 c estando en el intervalo de 0 a 0,2, y
 50 d estando en el intervalo de cero a 0,1,
 M es al menos uno de Al, Mg, Ti, Mo, Nb, Ta, W and Zr y a+b+c=1

10. Partículas de (oxi)hidróxido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9 que tienen una distribución bimodal del tamaño de las partículas con un primer máximo en el intervalo de 3 a 7 μm y un segundo máximo en el intervalo de 11 a 17 μm .
- 5 11. Partículas de (oxi)hidróxido de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10 que tengan un factor de forma comprendido entre 0,87 y 0,99.
12. Utilización de partículas de (oxi)hidróxidos de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 para la fabricación de materiales activos de electrodo para baterías de iones de litio.
- 10 13. Proceso para la fabricación de un material activo de electrodo para baterías de iones de litio en el que dicho proceso comprende las etapas de mezclar un (oxi)hidróxido de metal de transición particulado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 o un (oxi)hidróxido de metal de transición particulado precalcinado de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11 con una fuente de litio y tratar térmicamente dicha mezcla a una temperatura comprendida entre 600 y 1000°C.
14. Cátodo que contiene
- 15 (1) al menos un material activo de electrodo fabricado de acuerdo con la reivindicación 13,
(2) carbono en forma eléctricamente conductora,
(3) un material aglutinante.
15. Cátodo de acuerdo con la reivindicación 14 que contiene
- 20 (1) 80 a 98 % en peso de material activo del cátodo,
(2) de 1 a 17% en peso de carbono,
(3) 1 a 15 % en peso de material aglutinante,
porcentajes referidos a la suma de (1), (2) y (3).

Figura 1:

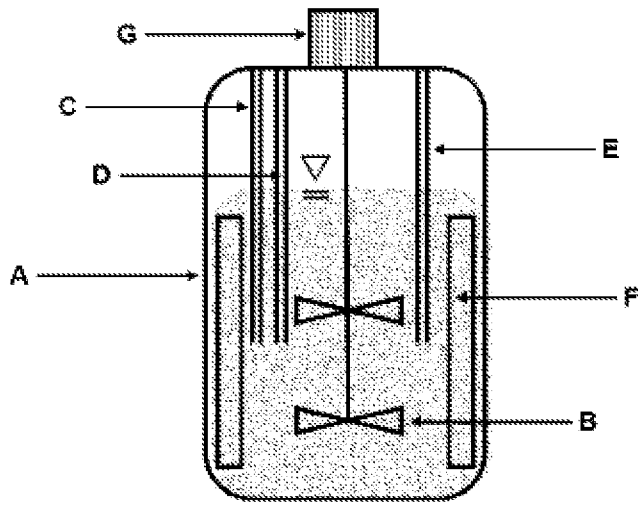


Figura 2: ilustración de la determinación de la dirección radial de las partículas primarias

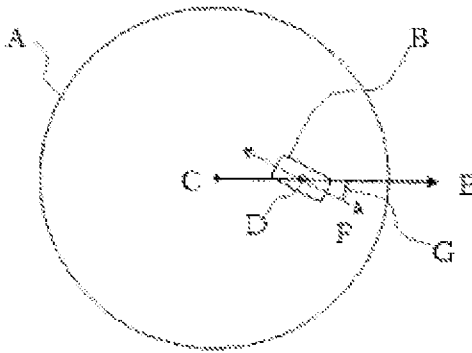


Figura 3: vista superior de imágenes SEM de C-TM-OH.1 (izquierda), TM.OH.2 (medio) y TM.OH.3 (derecha).

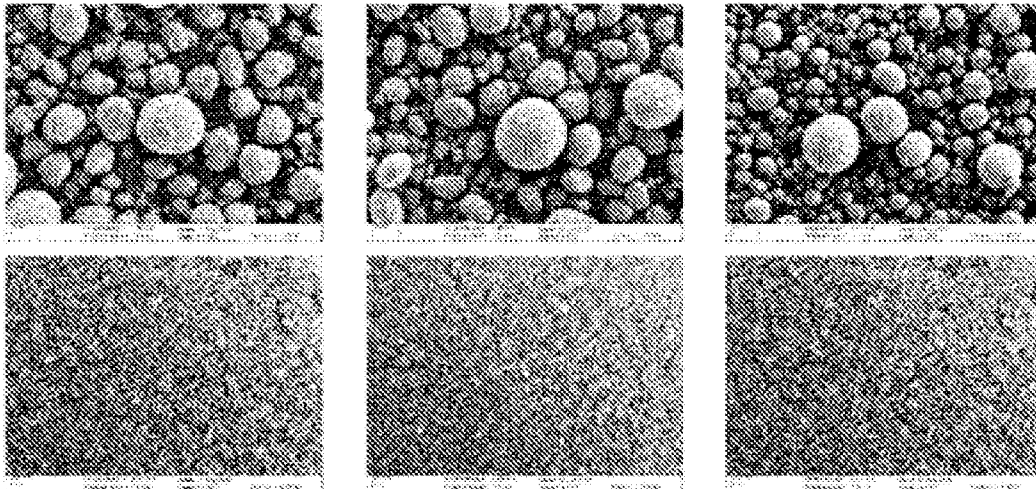


Figura 4: vista en sección cruzada de imágenes SEM de C-TM-OH.1 (izquierda) y TM.OH.3 (derecha).

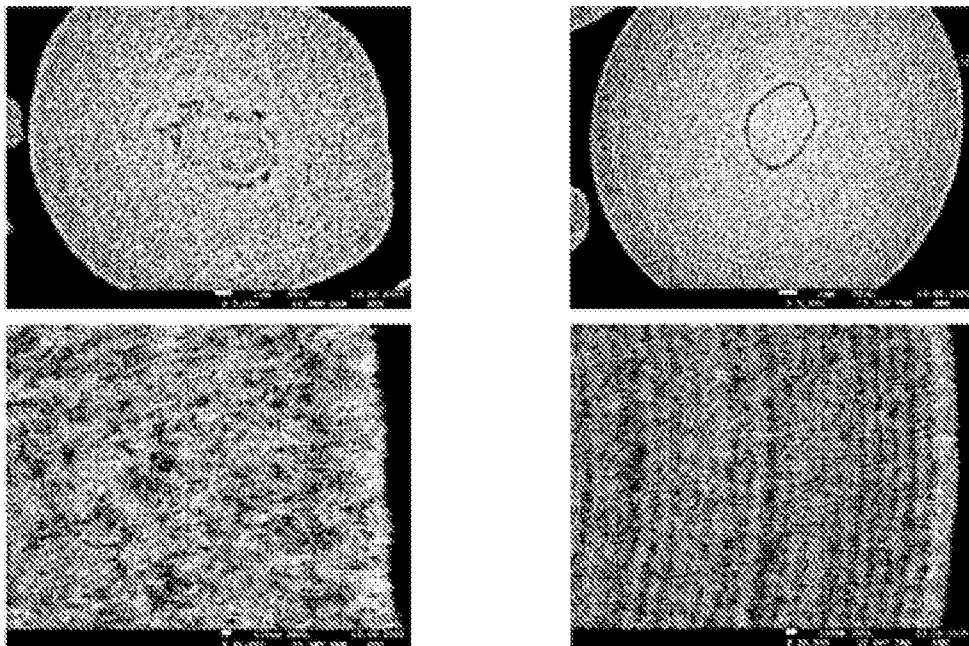


Figura 5: vista superior y en sección cruzada de imágenes SEM de C-TM-OH.6 (izquierda) y TM OH.7 (derecha).

