

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 998 481**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.04.2021** **PCT/EP2021/058607**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.10.2021** **WO21209272**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2021** **E 21725390 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.10.2024** **EP 4136057**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de materiales activos catódicos ricos en manganeso**

30 Prioridad:

17.04.2020 EP 20170035

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

20.02.2025

73 Titular/es:

BASF SE (50.00%)
Carl-Bosch-Straße 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE y
THE BOARD OF TRUSTEES OF THE LELAND
STANFORD JUNIOR UNIVERSITY (50.00%)

72 Inventor/es:

TEUFL, TOBIAS MAXIMILIAN;
LAMPERT, JORDAN K;
SOMMER, HEINO;
LIM, KIPIL;
CSERNICA, PETER M.;
GENT, WILLIAM E.;
CHUEH, WILLIAM C. y
BUSSE, GRACE M.

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 998 481 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 materiales activos catódicos ricos en manganeso

La presente invención se dirige a un proceso para fabricar un óxido mixto según la fórmula $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$, en la que x está en el intervalo de 0,1 a 0,2 y TM es una combinación de elementos según la fórmula general (I):

5



en la que:

a está en el intervalo de 0,30 a 0,38,

10

b está en el intervalo de cero a 0,05,

c está en el intervalo de 0,60 a 0,70, y

d está en el intervalo de cero a 0,05,

M^1 se selecciona entre Al, Ti, Zr, W, Mo, Nb, Ta, Mg y combinaciones de al menos dos de los anteriores,

$$a + b + c = 1,$$

15

comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:

(a) proporcionar un material en partículas de hidróxido, óxido u oxihidróxido de manganeso, níquel y, opcionalmente, al menos uno de Co y M^1 ,

(b) añadir una fuente de litio,

20

(c) calcinar la mezcla obtenida en la etapa b) en una atmósfera que contiene del 0,05 % al 5 % en volumen de oxígeno a una temperatura máxima en el intervalo de 650 °C a 1000 °C.

25

Los óxidos de metales de transición litiados se utilizan actualmente como materiales activos de electrodos para baterías de iones de litio. En los últimos años se ha llevado a cabo una amplia labor de investigación y desarrollo para mejorar propiedades, tales como la densidad de carga y la energía específica, pero también otras propiedades, tales como la duración reducida de la vida útil por ciclo y la pérdida de capacidad, que pueden afectar negativamente a la vida útil o la aplicabilidad de una batería de iones de litio. Se han realizado esfuerzos adicionales para mejorar los procedimientos de fabricación.

Muchos materiales activos de electrodos analizados hoy en día son del tipo de óxido de litio, níquel, cobalto y manganeso ("materiales NCM") u óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio ("materiales NCA").

30

En un proceso típico para fabricar materiales catódicos para baterías de iones de litio, en primer lugar se forma el denominado precursor mediante la coprecipitación de los metales de transición en forma de carbonatos, óxidos o, preferentemente, en forma de hidróxidos, que pueden ser básicos o no. A continuación, el precursor se mezcla con una sal de litio, tal como, por ejemplo, LiOH , Li_2O o, especialmente, Li_2CO_3 , y se calcina (se cuece) a altas temperaturas. La sal o sales de litio pueden emplearse en forma de hidratos o en forma deshidratada. La calcinación (o cocción) generalmente también denominada tratamiento térmico o tratamiento térmico del precursor, se realiza normalmente a temperaturas en el intervalo de 600 °C a 1000 °C. Durante el tratamiento térmico se produce una reacción en estado sólido y se forma el material activo de electrodo. En los casos en que se utilizan hidróxidos o carbonatos como precursores, la reacción en estado sólido sigue a una eliminación de agua o dióxido de carbono. El tratamiento térmico se realiza en la zona de calentamiento de un horno.

35

40

Se han realizado numerosas investigaciones sobre la mejora de diversas propiedades de los materiales activos catódicos, tales como la densidad de energía, el rendimiento de carga-descarga, tal como el desvanecimiento de la capacidad, y similares. Sin embargo, muchos materiales activos catódicos tienen una vida útil por ciclo limitada y sufren pérdidas de tensión. Esto se aplica especialmente a muchos materiales activos catódicos ricos en Mn.

45

En el documento EP 3 486 980 se divulgan materiales específicos de alto contenido en manganeso con una elevada tasa de retención de la densidad de energía. Sin embargo, los materiales activos catódicos divulgados adolecen de una densidad energética limitada como tales. Ashcroft G. *et al.* (JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY, vol. 26, n.º 6, 1 de enero de 2006 (01-01-2006), páginas 901-908) divulgan un proceso de preparación de óxido mixto, en el que la temperatura se mantiene entre 600 °C y 1000 °C y la atmósfera de la etapa de calcinación se controla para utilizar un contenido de oxígeno no divulgado.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención fue proporcionar un proceso para fabricar materiales activos catódicos tanto con una alta densidad de energía como con una alta tasa de retención de la densidad de energía. Otro objetivo fue proporcionar materiales activos catódicos con una alta densidad de energía y una alta tasa de retención de la densidad de energía. Otro objetivo fue proporcionar aplicaciones de materiales activos catódicos con una alta densidad de energía y una alta tasa de retención de la densidad de energía. En consecuencia, se ha descubierto el proceso definido al principio, en lo sucesivo también denominado "proceso de la invención". El proceso de la invención comprende las siguientes etapas:

(a) proporcionar un material en partículas de hidróxido, óxido u oxihidróxido de manganeso, níquel y, opcionalmente, al menos un elemento de Co y M¹, en el que M¹ se selecciona entre Al, Ti, Zr, W, Mo, Mg, B y combinaciones de al menos dos de los anteriores,

(b) añadir una fuente de litio,

(c) calcinar la mezcla obtenida en la etapa b) en una atmósfera que contiene del 0,05 % al 5 % en vol. de oxígeno a una temperatura máxima en el intervalo de 650 °C a 1000 °C.

El proceso de la invención comprende tres etapas, (a), (b), (c), también denominadas en el contexto de la presente invención etapa (a) y etapa (b) y etapa (c), respectivamente. A continuación se describen con más detalle las distintas etapas.

En la etapa (a), se proporciona un material en partículas de hidróxido, óxido u oxihidróxido de manganeso, níquel y, opcionalmente, al menos un elemento de Co y M¹, en lo sucesivo también denominado "precursor". Dicho precursor puede obtenerse por coprecipitación de un hidróxido de manganeso, níquel y, opcionalmente, al menos un elemento de Co y M¹, con un hidróxido de metal alcalino.

La parte metálica del precursor preferentemente tiene la composición según la fórmula 1:



en la que:

a está en el intervalo de 0,30 a 0,38,

b está en el intervalo de cero a 0,05,

c está en el intervalo de 0,60 a 0,70, y

d está en el intervalo de cero a 0,05, y

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

Preferentemente, b y d son ambos cero.

En una realización de la presente invención, el precursor tiene un diámetro medio de partícula D50 en el intervalo de 2 a 20 µm, preferentemente de 6 a 15 µm. El diámetro medio de partícula D50 en el contexto de la presente invención se refiere a la mediana del diámetro de partícula basado en el volumen, como puede determinarse mediante dispersión de luz, por ejemplo.

En una realización de la presente invención, la anchura de la distribución del diámetro de partícula del precursor es al menos 0,61, por ejemplo, de 0,61 a 2, preferentemente de 0,65 a 1,5, expresada como [(d90-d10)/(d50) diámetro].

En una realización de la presente invención, M¹ incluye Mg en el intervalo del 0,1 % al 2,5 % en moles por suma de metales en dicho precursor.

En una realización de la presente invención, dicho precursor tiene del 0,01 % al 10 % en moles y preferentemente del 0,3 % al 5 % en moles de aniones distintos de los iones hidróxido o carbonato, sobre el número total de aniones, por ejemplo, sulfato.

En una realización de la presente invención, el precursor se prepara combinando una solución acuosa de sales hidrosolubles de manganeso, níquel y, opcionalmente, cobalto y M1, la solución (α), con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, la solución (β).

La expresión sales hidrosolubles de manganeso y de níquel o de metales distintos del níquel y del manganeso se refiere a sales que presentan una solubilidad en agua destilada a 25 °C de 25 g/l o más, determinándose la cantidad de sal con omisión del agua cristalina y del agua procedente de los acuo-complejos. Las sales hidrosolubles de níquel,

cobalto y manganeso pueden ser preferentemente las respectivas sales hidrosolubles de Ni^{2+} y Mn^{2+} . Algunos 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.

5 En una realización de la presente invención, la concentración de la solución (α) puede seleccionarse dentro de intervalos amplios. Preferentemente, la concentración total se selecciona de forma que se encuentre dentro del intervalo, en total, de 1 a 1,8 mol de los metales de transición/kg de solución, más preferentemente de 1,5 a 1,7 mol de los metales de transición/kg de solución. "Las sales de metales de transición" utilizadas en el presente documento se refieren a las sales hidrosolubles de níquel y manganeso, y en la medida en que sea aplicable, cobalto y M1, y pueden incluir sales de otros metales, por ejemplo, de magnesio o aluminio o metales de transición distintos del níquel y el manganeso.

10 Otro ejemplo de sales hidrosolubles es el alumbre, $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$.

La solución (α) puede tener un valor de pH en el intervalo de 2 a 5. En las realizaciones en las que se deseen valores de pH más altos, puede añadirse amoníaco a la solución (α). Sin embargo, es preferible no añadir amoníaco.

15 La solución (β) es una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino. Un ejemplo de hidróxido de metales alcalinos es el hidróxido de litio, y se prefiere el hidróxido de potasio y una combinación de hidróxido de sodio y potasio, y se prefiere aún más el hidróxido de sodio.

La solución (β) puede contener cierta cantidad de carbonato, por ejemplo, por envejecimiento de la solución o del hidróxido de metal alcalino respectivo.

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

20 Se prefiere no utilizar amoníaco durante la etapa de combinación de las soluciones (α) y (β).

En una realización de la presente invención, el valor de pH al final de la etapa de combinar las soluciones (α) y (β) está en el intervalo de 8 a 12, preferentemente de 10,5 a 12,0, y más preferentemente de 11,0 a 12,0, cada uno medido en el licor madre a 23 °C.

25 En una realización de la presente invención, la coprecipitación se realiza a temperaturas en el intervalo de 10 °C a 85 °C, preferentemente a temperaturas en el intervalo de 20 °C a 60 °C.

En una realización de la presente invención, la coprecipitación se realiza en un gas inerte, por ejemplo, un gas noble, tal como argón, o en N_2 .

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

30 Al combinar las soluciones (α) y (β) se forma una suspensión. Los sólidos pueden aislarse por procedimientos de separación sólido-líquido, por ejemplo, decantación, filtración y por medio de una centrifugadora, siendo preferible la filtración. Se obtiene un precursor. A continuación, el precursor se seca, por ejemplo, al aire, a una temperatura comprendida entre 100 °C y 120 °C. Preferentemente, el contenido de humedad residual del precursor es del 1 % en peso o inferior, por ejemplo, del 0,01 % al 0,5 % en peso.

35 En la etapa (b), se añade una fuente de litio al precursor. Para realizar la etapa (b) del proceso de la invención, el procedimiento puede ser, por ejemplo, mezclar el precursor con al menos un compuesto de litio seleccionado entre Li_2O , LiOH , Li_2O_2 y Li_2CO_3 , despreciándose el agua de cristalización en el contexto de la presente invención. La fuente de litio preferida es Li_2CO_3 .

40 Para realizar la etapa (b), las cantidades de precursor y fuente de litio se seleccionan de manera que se obtenga la estequiometría del material de la invención deseado. Preferentemente, el precursor y la fuente de los compuestos de litio se seleccionan de tal manera que la relación molar de litio con respecto a la suma de todos los metales de transición y cualquier M está en el intervalo de 1,275:1 a 1,42:1, preferentemente de 1,30:1 a 1,38:1, incluso más preferentemente de 1,32:1 a 1,36:1.

45 La etapa (b) puede realizarse, por ejemplo, en un mezclador de reja de arado, en un molino de bolas o en un mezclador de tambor. Para los experimentos a escala de laboratorio, también pueden utilizarse molinos de rodillos, molinos planetarios de bolas y morteros con mano de mortero.

Para realizar la etapa (c) del proceso de la invención, la mezcla obtenida según la etapa (c) se calcina a una temperatura comprendida en el intervalo de 650 °C a 1000 °C, preferentemente de 875 °C a 950 °C. La temperatura se refiere a la temperatura máxima.

50 La etapa (c) del proceso de la invención puede realizarse en un horno, por ejemplo, en un horno de tubo giratorio, en un horno de mufla, en un horno de péndulo, en un horno de solera con rodillos o en un horno de empuje. También son posibles combinaciones de dos o más de los hornos mencionados.

La etapa (c) del proceso de la invención puede realizarse durante un periodo de 30 minutos a 24 horas, preferentemente de 3 a 12 horas. La etapa (c) puede llevarse a cabo a un nivel de temperatura, o puede ejecutarse un perfil de temperatura.

5 De acuerdo con la presente invención, la etapa (c) se realiza en una atmósfera que comprende del 0,05 % al 5 % en volumen de oxígeno, preferentemente del 0,1 % al 2 % en volumen de oxígeno. Preferentemente, el resto de la atmósfera en la etapa (c) es un gas no oxidante seleccionado entre nitrógeno y gases nobles y combinaciones de los mismos. El gas noble preferido es el argón. Sin embargo, el resto de la atmósfera puede contener humedad y/o CO₂ desprendido durante la reacción, además de gas no oxidante seleccionado entre nitrógeno y gases nobles.

10 En una realización de la presente invención, entre las etapas (b) y (c) se realiza al menos una etapa de precalcificación (c*). La etapa (c*) comprende el calentamiento de la mezcla obtenida en la etapa (b) a una temperatura en el intervalo de 300 °C y 700 °C durante un periodo de 2 a 24 horas.

Durante los cambios de temperatura, se puede obtener una velocidad de calentamiento de 1 K/min hasta 10 K/min, siendo preferida de 2 a 5 K/min.

Después de la etapa (c), se prefiere enfriar el material obtenido hasta la temperatura ambiente.

15 Al llevar a cabo el proceso de la invención, se obtienen materiales activos de electrodo con excelentes propiedades electroquímicas.

El proceso de la invención puede comprender una etapa adicional (d) posterior a la etapa (c), y en la que dicha etapa (d) se selecciona entre etapas de recubrimiento y etapas de tratamiento en húmedo. Otras etapas adicionales y opcionales son el tamizado después de la etapa (c).

20 En una realización de la presente invención, el proceso de la invención comprende además una etapa (d) posterior a la etapa (c), y en la que dicha etapa (d) se selecciona entre etapas de recubrimiento y etapas de tratamiento en húmedo. Algunos ejemplos de etapas de recubrimiento son las etapas de recubrimiento en seco en las que se añade un óxido o hidróxido u oxihidróxido de un metal en polvo, por ejemplo, de aluminio o titanio o circonio, seguido de un tratamiento térmico similar a la etapa (c). Otros ejemplos de etapas de recubrimiento son los procedimientos de depósito de capas atómicas, por ejemplo, la exposición alterna a un compuesto de alquilo de un metal y a la humedad. Otros ejemplos de etapas de recubrimiento son procedimientos en los que se combinan soluciones de un compuesto metálico, tal como un alcoholato, con materiales activos catódicos, y se depositan óxidos o hidróxidos metálicos en la superficie exterior de los materiales activos catódicos.

25 Algunos ejemplos de tratamientos en húmedo son el lavado del material activo catódico con agua, seguido de secado y, opcionalmente, un tratamiento térmico como en la etapa (c).

30 Otro aspecto de la presente invención está relacionado con los materiales en partículas tal como se ha definido al principio, en lo sucesivo también definidos como material de la invención o como material según la presente invención. El material de la invención se describirá con más detalle a continuación.

35 El material de la invención tiene la composición $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$, en la que x está en el intervalo de 0,1 a 0,2 y TM es una combinación de elementos según la fórmula general (I):



en la que:

40 a está en el intervalo de 0,30 a 0,38,
b está en el intervalo de cero a 0,05, preferentemente b es cero,
c está en el intervalo de 0,60 a 0,70, y
d en el intervalo de cero a 0,05,

$$a + b + c = 1,$$

45 M¹ se selecciona entre Al, Ti, Zr, W, Mo, Mg, B y combinaciones de al menos dos de los anteriores, siendo preferible Al,

en la que dicho material en partículas tiene una densidad prensada en el intervalo de 2,75 a 3,1 g/cm³, preferentemente de 2,80 a 3,10 g/cm³, determinada a una presión de 250 MPa.

Los materiales de la invención tienen un diámetro promedio de partícula D50 comprendido entre 2 y 20 μm , preferentemente entre 5 y 16 μm . El diámetro promedio de partícula puede determinarse, por ejemplo, mediante dispersión de luz o difracción LASER o espectroscopia electroacústica. Las partículas suelen estar compuestas por aglomerados de partículas primarias, y el diámetro de partícula anterior se refiere al diámetro de partícula secundaria.

- 5 En una realización de la presente invención, los materiales activos de electrodo inventivos tienen una superficie (BET) en el intervalo de 0,7 a 3,8 m^2/g , determinada según la norma DIN-ISO 9277:2003-05, preferentemente son de 1,5 a 3,8.

Algunos metales son ubicuos, tales como el sodio, el calcio o el cinc, y trazas de ellos prácticamente están presentes en todas partes, pero tales trazas no se tendrán en cuenta en la descripción de la presente invención. Trazas, en este contexto, significa cantidades de 0,05 % en moles o menos, sobre el contenido total de metal TM.

- 10 M^1 puede dispersarse homogénea o desigualmente en partículas de material de la invención. Preferentemente, M^1 se distribuye de forma desigual en las partículas del material de la invención, aún más preferentemente en forma de un gradiente, siendo la concentración de M^1 en la cubierta exterior mayor que en el centro de las partículas.

- 15 En una realización de la presente invención, el material de la invención se compone de partículas esféricas, que son partículas tienen una forma esférica. Las partículas esféricas incluirán no sólo las que sean exactamente esféricas, sino también aquellas en las que el diámetro máximo y mínimo de al menos el 90 % (promedio en número) de una muestra representativa difieran en no más del 10 %.

- 20 En una realización de la presente invención, el material de la invención se compone de partículas secundarias que son aglomerados de partículas primarias. Preferentemente, el material de la invención está compuesto por partículas secundarias esféricas que son aglomerados de partículas primarias. Aún más preferentemente, el material de la invención se compone de partículas secundarias esféricas que son aglomerados de partículas primarias con forma de plaquetas.

- 25 En una realización de la presente invención, dichas partículas primarias de material de la invención tienen un diámetro promedio en el intervalo de 1 a 2000 nm, preferentemente de 10 a 1000 nm, en especial preferentemente de 50 a 500 nm. El diámetro promedio de las partículas primarias puede determinarse, por ejemplo, mediante SEM o TEM. SEM es la abreviatura de microscopía electrónica de barrido ("scanning electron microscopy") y TEM es la abreviatura de microscopía electrónica de transmisión ("transmission electron microscopy").

- 30 En una realización de la presente invención, la densidad de energía volumétrica ("volumetric energy density", VED) está en el intervalo de 2750 a 3100 $\text{W}\cdot\text{h/l}$. La VED se define del siguiente modo: $\text{VED} = \text{capacidad de descarga} \times \text{tensión media} \times \text{densidad prensada del 1}^{\text{er}} \text{ ciclo}$.

En una realización de la presente invención, el material de la invención tiene una distribución del diámetro de partícula monomodal. En una realización alternativa, el material de la invención tiene una distribución del diámetro de partícula bimodal, por ejemplo, con un máximo en el intervalo de 3 a 6 μm y otro máximo en el intervalo de 9 a 12 μm .

- 35 En una realización de la presente invención, la densidad prensada del material de la invención está en el intervalo de 2,75 a 3,1 g/cm^3 , determinada a una presión de 250 MPa, preferentemente son 2,85 a 3,10 g/cm^3 .

En una realización de la presente invención, el material de la invención tiene una densidad compactada en el intervalo de 1,20 a 1,80 g/cm^3 , determinada después de compactar 2000 veces en un cilindro graduado.

Los materiales de la invención son muy adecuados como materiales activos catódicos, especialmente porque presentan tanto una alta densidad de energía como una alta tasa de retención de la densidad de energía.

- 40 Otro aspecto de la presente invención son electrodos que comprenden al menos un material activo catódico de la invención. Son especialmente útiles para las baterías de iones de litio. Las baterías de iones de litio que comprenden al menos un electrodo según la presente invención presentan un muy buen comportamiento de descarga y ciclado, y muestran un buen comportamiento de seguridad.

En una realización de la presente invención, los cátodos de la invención contienen:

- 45 (A) al menos un material de la invención, tal como se ha descrito anteriormente,
(B) carbono en un estado eléctricamente conductor, y
(C) un aglutinante,
(D) un colector de corriente.

En una realización preferida de la presente invención, los cátodos de la invención contienen:

- 50 (A) del 80 % al 99 % en peso de material de la invención,

(B) del 0,5 % al 19,5 % en peso de carbono,

(C) del 0,5 al 9,5 % en peso de material aglutinante,

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

5 Los cátodos según la presente invención contienen carbono con modificación eléctricamente conductora, también denominado brevemente carbono (B). El carbono (B) puede seleccionarse entre el hollín, el carbono activo, los nanotubos de carbono, el grafeno y el grafito. El carbono (B) puede añadirse como tal durante la preparación de los materiales de electrodo según la invención.

10 Los electrodos según la presente invención pueden comprender otros componentes. Pueden comprender un colector de corriente (D), tal como, entre otros, una lámina de aluminio. Comprenden además un material aglutinante (C), en lo sucesivo también denominado aglutinante (C). El colector de corriente (D) no se describe en el presente documento.

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

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.

20 En el contexto de la presente invención, polietileno no sólo significa homopolietileno, sino también copolímeros de etileno que comprenden al menos un 50 % en moles de etileno copolimerizado y hasta un 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, compuestos vinilaromáticos, por ejemplo, estireno, y también ácido (met)acrílico, acetato de vinilo, propionato de vinilo, los ésteres C_1 - C_{10} -alquílicos del ácido (met)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.

25 En el contexto de la presente invención, polipropileno no sólo significa homopolipropileno, sino también copolímeros de propileno que comprenden al menos un 50 % en moles de propileno copolimerizado y hasta un 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 fundamentalmente isotáctico.

En el contexto de la presente invención, poliestireno no sólo significa homopolímeros de estireno, sino también copolímeros con acrilonitrilo, 1,3-butadieno, ácido (met)acrílico, ésteres de alquilo C_1 - C_{10} del ácido (met)acrílico, divinilbenceno, especialmente 1,3-divinilbenceno, 1,2-difeniletileno y α -metilestireno.

35 Otro aglutinante (C) preferido es el polibutadieno.

Otros aglutinantes (C) adecuados se seleccionan entre poli(óxido de etileno) (PEO), celulosa, carboximetilcelulosa, poliimidas y poli(alcohol vinílico).

En una realización de la presente invención, el aglutinante (C) se selecciona de aquellos (co)polímeros que tienen un peso molecular promedio M_p en el intervalo de 50 000 a 1 000 000 g/mol, preferentemente a 500 000 g/mol.

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

45 En una realización especialmente preferida de la presente invención, el aglutinante (C) se selecciona de (co)polímeros halogenados, especialmente 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. Algunos ejemplos son poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno) (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.

50 Los aglutinantes (C) adecuados son especialmente poli(alcohol vinílico) y (co)polímeros halogenados, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vinilideno), especialmente (co)polímeros fluorados, tales como poli(fluoruro de vinilo) y especialmente poli(fluoruro de vinilideno) y politetrafluoroetileno.

Los electrodos de la invención pueden comprender de 0,5 a 9,5 en peso de uno o más aglutinantes (C), sobre la suma del componente (A), carbono (B) y aglutinante (C).

Otro aspecto de la presente invención es una batería, que contiene:

- (1) al menos un cátodo que comprende material de la invención (A), carbono (B) y aglutinante (C),
- 5 (2) al menos un ánodo, y
- (3) al menos un electrolito.

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

- 10 El ánodo (2) puede contener al menos un material activo anódico, tal como carbono (grafito), TiO_2 , óxido de titanio y litio, silicio o estaño. El ánodo (2) puede contener además un colector de corriente, por ejemplo, una lámina metálica, tal como una lámina de cobre.

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

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

Algunos ejemplos de polímeros adecuados son, en concreto, polialquilenglicoles, preferentemente poli(alquilen $\text{C}_1\text{-C}_4$)glicoles y, en especial, polietilenglicoles. En este caso, los polietilenglicoles pueden comprender hasta un 20 % en moles de uno o más (alquilen $\text{C}_1\text{-C}_4$)glicoles. Los polialquilenglicoles son preferentemente polialquilenglicoles con dos terminaciones finales de metilo o etilo.

- 20 El peso molecular M_p de los polialquilenglicoles adecuados y, en concreto, de los polietilenglicoles adecuados, puede ser de al menos 400 g/mol.

El peso molecular M_p de los polialquilenglicoles adecuados y, en concreto, de los polietilenglicoles adecuados puede ser de hasta 5 000 000 g/mol, preferentemente de hasta 2 000 000 g/mol.

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

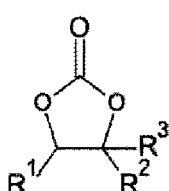
Algunos ejemplos de éteres cíclicos adecuados son tetrahidrofurano y 1,4-dioxano.

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

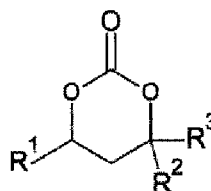
Algunos ejemplos de acetales cíclicos adecuados son 1,3-dioxano y, en concreto, 1,3-dioxolano.

- 30 Algunos ejemplos de carbonatos orgánicos acíclicos adecuados son carbonato de dimetilo, carbonato de etilo y carbonato de dietilo.

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



(II)



(III)

- 35 en las que R^1 , R^2 y R^3 pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan de hidrógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo, y R^2 y R^3 preferentemente no son ambos terc-butilo.

En realizaciones especialmente preferidas, R^1 es metilo y R^2 y R^3 son cada uno hidrógeno, o R^1 , R^2 y R^3 son cada uno hidrógeno.

Otro carbonato orgánico cíclico preferido es el carbonato de vinileno, de fórmula (IV):



El disolvente o disolventes se utilizan preferentemente en un estado sin agua, es decir, con un contenido de agua comprendido entre 1 ppm y un 0,1% en peso, que puede determinarse, por ejemplo, mediante valoración de Karl-Fischer.

El electrolito (3) comprende además al menos una sal electrolítica. Las sales electrolíticas adecuadas son, en concreto, las sales de litio. Algunos ejemplos de sales de litio adecuadas son LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$, imidas de litio, tales como $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$, en los que n es un número entero comprendido entre 1 y 20, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, Li_2SiF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 y sales de fórmula general $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_t\text{YLi}$, en las que m se define como sigue:

$t = 1$, 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 preferidas se seleccionan de $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , dándose especial preferencia a LiPF_6 y $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

En una realización preferida de la presente invención, el electrolito (3) contiene al menos un retardante de llama. Los retardantes de llama útiles pueden seleccionarse entre fosfatos de trialquilo, siendo dichos alquilos iguales o diferentes, fosfatos de triarilo, fosfonatos de alquildialquilo y fosfatos de trialquilo halogenados. Se prefieren los fosfatos de trialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, siendo dichos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ iguales o diferentes, fosfato de tribencilo, fosfato de trifenilo, fosfonatos de (alquil $\text{C}_1\text{-C}_4$)dialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, y fosfatos de trialquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ fluorados,

En una realización preferida, el electrolito (3) comprende al menos un retardante de llama seleccionado entre trimetilfosfato, $\text{CH}_3\text{-P}(\text{O})(\text{OCH}_3)_2$, trifenilfosfato y tris-(2,2,2-trifluoroetil)-fosfato.

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

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

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

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

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

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

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

La presente invención proporciona además el uso de baterías según la invención en aparatos, en concreto en aparatos móviles. Algunos ejemplos de aparatos móviles son los vehículos, por ejemplo, automóviles, bicicletas, aviones o vehículos acuáticos, tales como barcos o navíos. 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 pilas o grapadoras a pilas.

La presente invención se ilustra además mediante ejemplos de trabajo.

5 Observaciones generales: Los porcentajes son porcentajes en peso a menos que se indique específicamente lo contrario.

ICP: plasma de acoplamiento inductivo

Para los ejemplos comparativos de la etapa (c), con O₂ al 100 % y O₂ al 21 %, se utilizó un cilindro con la mezcla adecuada de O₂ y argón (si procede).

10 Para los ejemplos de la invención de la etapa (c), con O₂ al 1 % y O₂ al 0,1 %, se utiliza una mezcla del volumen adecuado haciendo fluir simultáneamente O₂ al 21 % en argón con argón puro desde cilindros premezclados, controlando el caudal para cada uno para conseguir la presión parcial de oxígeno deseada.

PVdF: poli(fluoruro de vinilideno)

La superficie específica (BET) se determinó según la norma DIN-ISO 9277:2003-05.

I. Fabricación de un precursor TM-OH.1, etapa (a.1)

15 Se rellenó un reactor de tanque agitado con agua desionizada y se templó hasta 45 °C. A continuación, se ajustó el valor de pH a 11,3 añadiendo una solución acuosa de hidróxido de sodio.

20 La reacción de coprecipitación se inició introduciendo simultáneamente una solución acuosa de sulfato de metal de transición y una solución acuosa de hidróxido de sodio con una relación de caudal de 1,9, y un caudal total que dio lugar a un tiempo de residencia promedio de 12 horas. La solución de metales de transición contenía Ni y Mn en una proporción molar de 1:2 y una concentración total de metales de transición de 1,65 mol/kg. La solución acuosa de hidróxido de sodio era una solución de hidróxido de sodio al 50 % en peso. El valor del pH se mantuvo en 11,3 mediante la introducción por separado de la solución acuosa de hidróxido de sodio. Desde el inicio de todos los suministros, el licor madre se retiró continuamente. Al cabo de 29 horas se interrumpieron todos los flujos de suministro. El precursor de oxihidróxido de metal de transición (TM) mixto se obtuvo por filtración de la suspensión resultante, lavado con agua destilada, secado a 120 °C en aire y tamizado. Se obtuvo un precursor TM-OH.1, con un diámetro promedio de partícula (D50) de 6 µm.

II. Adición de la fuente de litio, etapa (b)

30 Etapa (b.1): El precursor TM-OH.1 se mezcló con Li₂CO₃ en una proporción en masa de 0,5542 g de Li₂CO₃:1 g de TM-OH.1, por lo que la relación Li:TM fue de 1,14:0,86. La mezcla se trituró en un molino planetario de bolas a 120 rpm durante 30 minutos. Se obtuvo una mezcla pulverulenta.

III. Tratamiento térmico

III.1 Síntesis del material activo catódico de la invención CAM.1, etapa (c.1)

35 Tratamiento térmico, etapa (c.1): El tratamiento térmico de la mezcla obtenida en la etapa (b.1) se calentó en un horno de tubo de acuerdo con el siguiente perfil de temperatura: rampa a 1,5 °C/minuto hasta 900 °C, mantenimiento a 900 °C durante cinco horas, seguido de enfriamiento natural. El contenido de oxígeno del gas mezclado se controló continuamente con un sensor de oxígeno durante la etapa (c.1), y se mantuvo al nivel deseado. El contenido de oxígeno de la atmósfera en la etapa (c.1) fue del 0,1 % en volumen. Se obtuvo el CAM.1 de la invención.

III.2 Síntesis del material activo catódico de la invención CAM.2, etapa (c.2)

40 Se repitió la etapa (c.1), pero el contenido de oxígeno de la atmósfera en la etapa (c.1) fue del 1,0 % en volumen. Se obtuvo el CAM.2 de la invención.

III.3 Síntesis del material activo catódico comparativo C-CAM.3, etapa c-(c.3)

Se repitió la etapa (c.1), pero el contenido de oxígeno de la atmósfera en la etapa c-(c.3) fue del 21,0 % en volumen. Se obtuvo el material comparativo C-CAM.3.

III.4 Síntesis del material activo catódico comparativo C-CAM.4, etapa c-(c.4)

45 Se repitió la etapa (c.1), pero el contenido de oxígeno de la atmósfera en la etapa c-(c.4) fue del 100 % en volumen. Se obtuvo el material comparativo C-CAM.4.

IV. Pruebas de electrodos

IV.1 Fabricación de electrodos de la invención mediante recubrimiento de láminas

Para cada lámina de electrodo, se mezcló una suspensión de material activo catódico de la invención o comparativo, PVdF y negro de carbón en una proporción en masa 80:10:10 en NMP, con una proporción de NMP a material activo catódico de 2,9 ml:1 g. La suspensión resultante se mezcló por centrifugación durante 10 minutos y, a continuación, se recubrió inmediatamente sobre papel de aluminio recubierto de carbono mediante una rasqueta ajustada a una separación de 100 micrómetros. La lámina de electrodo se secó a 65 °C durante cuatro horas, después se transfirió a una estufa de vacío regulada a 60 °C y se secó durante 12 horas, y, a continuación, se transfirió a una cabina con guantes llena de argón.

IV.2 Montaje de células

Para cada célula, se perforó un disco de aproximadamente 1 cm de diámetro y se determinó la masa para determinar la carga de material activo para esa célula en particular. Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en semiceldas con una geometría de moneda consistentes en un disco catódico con masa determinada, un separador Celgard (tricapa PP-PE-PP) y un ánodo de lámina de litio, todo ello inundado con LiPF₆ 1 M en 1:1 en vol. de carbonato de etileno:carbonato de dietilo. Las células recién ensambladas se dejaron reposar durante un mínimo de tres horas antes de realizar las pruebas electroquímicas. Los resultados se resumen en la tabla 1.

Las tasas se calculan sobre la base de 1 C = 250 mA/g. Las capacidades proporcionadas eran capacidades de descarga para células cargadas a 0,5 C de 2 V a 4,7 V, mantenidas a 4,7 V hasta alcanzar una corriente de 0,02 C, y luego descargadas a la tasa dada hasta 2 V.

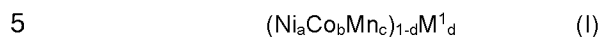
Tabla 1: Superficie específica (BET) y resultados de las pruebas electroquímicas, expresados en forma de capacidades

CAM ->	C-CAM.4	C-CAM.3	CAM.2	CAM.1
BET [m ² /g]	n.d.	1,56	3,55	n.d.
0,1 C	198,6	196,1	244,6	240,6
0,2 C	186,2	184,6	237,9	233,5
0,5 C	164,6	161,9	223,4	220,1
1 C	142,6	139,2	205,4	203,8
2 C	112,6	109,6	177,5	177,5
3 C	89,01	86,7	151,2	153,5
Todas las capacidades se expresan en mA·h/g				
n.d.: no determinado				

Las densidades prensadas de CAM.1 y CAM.2 estaban en el intervalo reivindicado.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para fabricar un óxido mixto según la fórmula $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$, en la que x está en el intervalo de 0,1 a 0,2 y TM es una combinación de elementos según la fórmula general (I):



en la que:

a está en el intervalo de 0,30 a 0,38,

b está en el intervalo de cero a 0,05,

10 c está en el intervalo de 0,60 a 0,70, y

d está en el intervalo de cero a 0,05,

M¹ se selecciona entre Al, Ti, Zr, W, Mo, Nb, Ta, Mg y combinaciones de al menos dos de los anteriores,

$$a + b + c = 1,$$

comprendiendo dicho proceso las siguientes etapas:

15 (a) proporcionar un material en partículas de hidróxido, óxido u oxihidróxido de manganeso, níquel y, opcionalmente, al menos uno de Co y M¹,

(b) añadir una fuente de litio,

(c) calcinar la mezcla obtenida en la etapa b) en una atmósfera que contiene del 0,05 % al 5 % en vol. de oxígeno a una temperatura máxima en el intervalo de 650 °C a 1000 °C.

20 2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la etapa (c) se realiza con un flujo forzado de gas.

3. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la etapa (c) se realiza en un horno de solera con rodillos, un horno de empuje o un horno de solera giratoria.

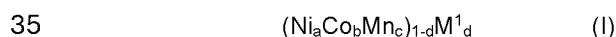
4. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la etapa (c) se realiza en una atmósfera que comprende del 0,1 % al 2 % en volumen de oxígeno.

25 5. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el resto de la atmósfera en la etapa (c) es un gas no oxidante seleccionado entre nitrógeno y gases nobles.

6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la fuente de litio se selecciona de hidróxido de litio, carbonato de litio, óxido de litio y Li₂O₂.

30 7. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho proceso comprende una etapa adicional (d) posterior a la etapa (c), y en el que dicha etapa (d) se selecciona entre etapas de recubrimiento y etapas de tratamiento en húmedo.

8. Un material en partículas con la composición $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$, en la que x está en el intervalo de 0,1 a 0,2 y TM es una combinación de elementos según la fórmula general (I):



en la que:

a está en el intervalo de 0,30 a 0,38,

b está en el intervalo de cero a 0,05,

40 c está en el intervalo de 0,60 a 0,70, y

d está en el intervalo de cero a 0,05,

M¹ se selecciona entre Al, Ti, Zr, W, Mo, Mg, Nb, Ta y combinaciones de al menos dos de los anteriores,

$$a + b + c = 1,$$

en el que dicho material en partículas tiene un diámetro promedio de partícula D50 en el intervalo de 2 a 20 μm , una superficie específica (BET) en el intervalo de 0,7 a 3,8 m^2/g ,

5 y en el que dicho material en partículas tiene una densidad prensada en el intervalo de 2,75 a 3,1 g/cm^3 .

9. Un material en partículas según la reivindicación 8, en el que M¹ es Al y b es cero.

10. Un material en partículas según la etapa 8 o 9, en el que la superficie específica está en el intervalo de 1,5 a 3,8 m^2/g .

11. Un cátodo que comprende:

- 10 (A) al menos un material activo catódico según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10,
(B) carbono en forma eléctricamente conductora,
(C) al menos un aglutinante.

12. Una célula electroquímica que comprende un cátodo según la reivindicación 11.