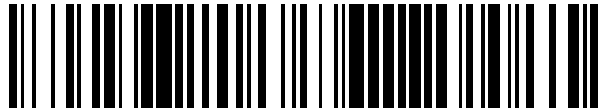


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 875 417**

51 Int. Cl.:

H01M 4/1391 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.11.2016 PCT/CN2016/107279**

87 Fecha y número de publicación internacional: **13.07.2017 WO17118236**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2016 E 16883362 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.05.2021 EP 3387689**

54 Título: **Método de preparación de materiales de cátodo de batería de iones de litio**

30 Prioridad:

04.01.2016 US 201662274385 P

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

10.11.2021

73 Titular/es:

**GRST INTERNATIONAL LIMITED (100.0%)
Unit 212, 2/F, Photonics Centre, No. 2 Science
Park East Avenue, Hong Kong Science Park,
Shatin, New Territories
Hong Kong, CN**

72 Inventor/es:

**SHEN, PEIHUA y
WONG, SING HUNG ERIC**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 875 417 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

Método de preparación de materiales de cátodo de batería de iones de litio

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a baterías de iones de litio en el campo de aplicación del área de la energía sostenible. Más particularmente, la presente invención se refiere a métodos de preparación de materiales de electrodos modificados en la superficie que tienen composiciones específicas.

10

Antecedentes de la invención

En las últimas décadas, las baterías de iones de litio (LIB) se han utilizado ampliamente en diversas aplicaciones, especialmente en la electrónica de consumo debido a su densidad de energía superior, larga vida útil y capacidad de descarga. Las LIB generalmente incluyen un ánodo, un electrolito y un cátodo que contiene litio en forma de óxido de metal de transición de litio, tal como LiCoO_2 , LiNiO_2 y LiMn_2O_4 .

15

En la actualidad, las LIB utilizan principalmente óxidos metálicos como material de cátodo con LiCoO_2 como el representante más popular y comercialmente exitoso. Sin embargo, debido a las propiedades del material intrínsecas de este material de cátodo, aparte de la toxicidad y el alto costo del material de cobalto, la mejora adicional del rendimiento de las LIB también es limitada. LiNiO_2 se caracteriza por su alta capacidad específica de hasta 180 mAh/g. Pero su aplicación se limita a la investigación experimental debido a dificultades en la síntesis y a problemas de seguridad debido a una reacción de inestabilidad térmica. LiMn_2O_4 se ha considerado como un material de cátodo prometedor debido a sus ventajas de alta estabilidad y bajo costo. Sin embargo, su baja capacidad de carga y su rendimiento de funcionamiento cíclico inferior, especialmente a temperaturas elevadas, limitan la aplicación de este material a pequeñas celdas electrocinéticas.

20

25

En los últimos años, se ha propuesto un óxido de metal de transición de litio multielemento (LNMC), tal como óxidos de metal de transición ternarios en forma de $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2]\text{O}_2$ para reemplazar al LiCoO_2 . LNMC adopta la estructura tipo $\alpha\text{-NaFeO}_2$ y puede considerarse como la sustitución parcial de Ni^{2+} y Mn^{4+} (1:1) con Co^{3+} en LiCoO_2 . Se espera que este óxido de metal de transición multielemento como material de cátodo aproveche las ventajas de cada material de componente e incluso podría prevalecer en el rendimiento general, debido al efecto de sinergia de los tres iones metal de transición y la flexibilidad de la composición. Por lo tanto, LiCoO_2 es reemplazado gradualmente por los óxidos de metal de transición ternarios, especialmente en aplicaciones que requieren una alta potencia de energía.

30

35

Sin embargo, en el caso de usar óxido de metal de transición ternario de litio ($\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$) como material activo del cátodo, todavía hay algunos inconvenientes en las baterías de iones de litio que hay que mejorar, por ejemplo, transformación de fase, problema de seguridad acerca de la inestabilidad térmica y deterioro de la capacidad tras repetidos ciclos de carga y descarga.

40

Se han realizado diferentes intentos para resolver los problemas y mejorar el rendimiento de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ como material de cátodo, incluyendo el control del tamaño de las partículas (véase Shaju *et al.*, Macroporous $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: A high-power and high-energy cathode for rechargeable lithium batteries, *Advanced Materials*, 2006, 18, 17, 2330), dopado reticular (véase Hong *et al.*, Nano SIMS characterization of boron- and aluminum-coated $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathode materials for lithium secondary ion batteries, *Journal of Applied Electrochemistry*, 2011, 42, 1, 41) y modificación en la superficie (véase Song *et al.*, Enhanced electrochemical and storage properties of $\text{La}_{2/3-x}\text{Li}_3\text{xTiO}_3$ -coated $\text{Li}[\text{Ni}_{0.4}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2]$, *Electrochimica Acta*, 2011, 56, 20, 6896). El cátodo recubierto notificado por Song *et al.* demostró una capacidad de tasa, capacidad de descarga, estabilidad térmica y rendimiento cíclico mejorados a través de la estabilización estructural y el rendimiento general es generalmente más eficaz que el control del tamaño de las partículas y el dopado reticular. Sin embargo, este método no es adecuado para el aumento a escala industrial para producir el cátodo recubierto a gran escala. Aparte, el ciclo de vida usando este material de cátodo es hasta ahora inferior a 50 ciclos en términos de pérdida del 20 % de su capacidad inicial, que es insuficiente para muchas aplicaciones previstas, tales como la electrónica portátil y los vehículos eléctricos.

45

50

55

La patente estadounidense n.º 7.678.503 B2 describe un método de modificación de un óxido estratificado con un óxido de metal mediante la dispersión de una composición de $(1-x)\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}]\text{O}_2 \cdot x\text{Li}[\text{Mn}_{0.5-y}\text{Ni}_{0.5-y}\text{Co}_{0.2y}]\text{O}_2$ en una solución precursora de sales metálicas. Se añade hidróxido de amonio a la solución precursora de sales metálicas para precipitar un hidróxido metálico. El óxido estratificado que contiene el hidróxido metálico se calienta a continuación para obtener un óxido estratificado modificado en la superficie. La modificación en la superficie ofrece la ventaja de mejorar la retención de la capacidad de funcionamiento cíclico. Sin embargo, el ciclo de vida usando este material de cátodo es hasta ahora inferior a 200 ciclos y, por tanto, sigue siendo insuficiente para las aplicaciones actuales.

60

La patente estadounidense n.º 8.883.352 B2 divulga un método para producir un óxido compuesto que contiene litio modificado en la superficie representado por $\text{Li}_w\text{N}_x\text{M}_y\text{O}_z\text{F}_a$, en donde N es al menos un elemento seleccionado del

65

grupo que consiste en Co, Mn y Ni, y M es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Zn, Sn, un elemento de metal alcalinotérreo y un elemento de metal de transición que no sea Co, Mn y Ni. El óxido compuesto que contiene litio modificado en la superficie muestra una mayor capacidad y estabilidad térmica. Sin embargo, este óxido compuesto que contiene litio modificado en la superficie no tiene suficiente rendimiento desde el punto de vista del rendimiento de la batería, especialmente la durabilidad para los ciclos de carga y descarga.

En vista de lo anterior, siempre existe la necesidad de desarrollar un método para preparar un óxido de metal de transición ternario modificado en la superficie como material de cátodo para baterías de iones de litio con alta capacidad de carga/descarga, seguridad mejorada y excelente durabilidad del funcionamiento cíclico en condiciones de carga/descarga rápida.

Sumario de la invención

Las necesidades antes mencionadas se satisfacen mediante diversos aspectos y realizaciones divulgados en el presente documento.

En un aspecto, en el presente documento se proporciona un método de preparación de un material de cátodo para una celda de batería de iones de litio, que comprende las etapas de:

1) disolver una sal de níquel, una sal de manganeso, y una sal de cobalto en agua desionizada para obtener una solución acuosa, en donde una relación molar de los elementos metálicos Ni a Mn a Co es de 1,2-7,2 a 1,5-3,1 a 1-2,2;

2) añadir la solución acuosa en una solución alcalina para formar una suspensión de partículas de hidróxido metálico multielemento;

3) añadir una solución de una sal de un metal en la suspensión para formar un producto sólido que comprenda un precipitado de un hidróxido del metal en la superficie de las partículas de hidróxido metálico multielemento;

4) secar la suspensión que contiene el producto sólido para obtener un precursor multielemento;

5) mezclar el precursor multielemento con una o más sales de litio para obtener una primera mezcla, en donde una relación molar del elemento metálico Li a una cantidad total de los elementos metálicos Ni, Mn, Co y del metal es de 1,02-1,2 a 1;

6) dispersar la primera mezcla en un disolvente acuoso para formar una pasta;

7) homogeneizar la pasta mediante un homogeneizador;

8) secar la pasta para obtener una mezcla sólida;

9) calcinar la mezcla sólida en una atmósfera con un contenido de oxígeno superior al 21 % a una temperatura de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 900 °C durante un período de tiempo de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 12 horas para obtener un producto calcinado; y

10) enfriar el producto calcinado a temperatura ambiente, triturar el producto calcinado, y aislar las partículas del producto calcinado que tienen un tamaño promedio de partícula D50 en el intervalo de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 15 µm para obtener el material de cátodo,

en donde el material de cátodo comprende partículas de óxido compuesto multimetal de litio cubiertas con una película fina de un óxido del metal, en donde el óxido compuesto multimetal de litio está representado por $Li_{1+z}Ni_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$; y en donde z es de 0 a 0,2; x es de 0,35 a 0,8; y es de 0,1 a 0,45; y el metal es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Fe, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru y combinaciones de los mismos.

En determinadas realizaciones, una concentración molar total de los elementos metálicos en la solución acuosa es de aproximadamente 0,9 mol/l a aproximadamente 1,6 mol/l. En algunas realizaciones, la solución alcalina comprende una base seleccionada del grupo que consiste en LiOH, NaOH, KOH, $NH_3 \cdot H_2O$, $Be(OH)_2$, $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, K_2CO_3 , $KHCO_3$, $(CH_3)_4NOH$ y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, un valor de pH en la etapa 2) se mantiene en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 12 mediante la adición de la solución alcalina y la solución se agita durante un período de tiempo de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 2 horas.

En determinadas realizaciones, la sal de níquel, la sal de manganeso, la sal de cobalto y la sal del metal comprenden un anión seleccionado del grupo que consiste en sulfato, nitrato, acetato, cloruro y combinaciones de los mismos.

En algunas realizaciones, una concentración molar en la solución de la sal del metal es de aproximadamente 0,1 mol/l a aproximadamente 0,5 mol/l y la solución se agita durante un período de tiempo de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 2 horas.

- 5 En determinadas realizaciones, la suspensión que contiene el producto sólido puede secarse mediante un secador de pulverización para obtener un precursor multielemento.

En algunas realizaciones, el producto sólido se separa de la suspensión antes del secado y el producto sólido se seca mediante un secador de microondas o un secador al vacío de microondas para obtener un precursor multielemento.

- 10 En determinadas realizaciones, la sal de litio es LiOH, Li₂CO₃, LiF o una combinación de los mismos. En algunas realizaciones, el disolvente acuoso para dispersar la primera mezcla es agua, etanol, isopropanol, butanol o una combinación de los mismos.

- 15 En algunas realizaciones, el homogeneizador es una mezcladora, un molino, un equipo de ultrasonidos, un homogeneizador de rotor-estator o un homogeneizador de alta presión. En realizaciones adicionales, el equipo de ultrasonidos es un equipo de ultrasonidos de tipo sonda o una celda de flujo ultrasónico. En otras realizaciones adicionales, el equipo de ultrasonidos funciona a una densidad de potencia de aproximadamente 10 W/l a aproximadamente 100 W/l, o de aproximadamente 40 W/l a aproximadamente 60 W/l.

- 20 En determinadas realizaciones, en donde la pasta se homogeneiza durante un período de tiempo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas, o un período de tiempo de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 4 horas.

- 25 En algunas realizaciones, el proceso de secado en la etapa 8) se realiza mediante un secador al vacío de doble cono, un secador de microondas o un secador al vacío de microondas.

En determinadas realizaciones, la mezcla sólida tiene un tamaño promedio de partícula D50 en el intervalo de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 10 μm.

- 30 En algunas realizaciones, el proceso de calcinación se realiza mediante un horno de túnel de placas de empuje o un horno giratorio.

- 35 En determinadas realizaciones, el proceso de trituración se realiza mediante un molino de bolas, un molino de martillos, un molino de chorro o un molino de dispersión de alta presión.

En algunas realizaciones, la etapa de aislamiento se realiza pasando a través de un tamiz de malla que tiene un intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400.

- 40 En determinadas realizaciones, la película fina del óxido del metal cubierto en la superficie de las partículas de óxido compuesto multimetal tiene un espesor de aproximadamente 500 nm a aproximadamente 1 μm.

Breve descripción de los dibujos

- 45 La Figura 1 representa una estructura esquemática de una partícula de cátodo de óxido de metal multielemento que se modifica en la superficie.

La Figura 2 representa una realización del método divulgado en el presente documento.

- 50 Las Figuras 3a, 3b, 3c y 3d representan los cambios de tensión y gravedad específica durante la carga y descarga de los Ejemplos 1, 2, 3 y 4, respectivamente.

La Figura 4 representa el rendimiento del funcionamiento cíclico de una celda de batería de iones de litio cargada por completo con el Ejemplo 1.

- 55 La Figura 5 representa los resultados de la prueba de penetración de clavos en 2 celdas de batería que contienen un cátodo de óxido de metal multitransición de litio disponible comercialmente y el Ejemplo 1, respectivamente.

Descripción detallada de la invención

- 60 En el presente documento se proporciona un método de preparación de un material de cátodo para una celda de batería de iones de litio, que comprende las etapas de:

- 65 1) disolver una sal de níquel, una sal de manganeso, y una sal de cobalto en agua desionizada para obtener una solución acuosa, en donde una relación molar de los elementos metálicos Ni a Mn a Co es de 1,2-7,2 a 1,5-3,1 a 1-2,2;

- 2) añadir la solución acuosa en una solución alcalina para formar una suspensión de partículas de hidróxido metálico multielemento;
- 5 3) añadir una solución de una sal de un metal en la suspensión para formar un producto sólido que comprenda un precipitado de un hidróxido del metal en la superficie de las partículas de hidróxido metálico multielemento;
- 4) secar la suspensión que contiene el producto sólido para obtener un precursor multielemento;
- 10 5) mezclar el precursor multielemento con una o más sales de litio para obtener una primera mezcla, en donde una relación molar del elemento metálico Li a una cantidad total de los elementos metálicos Ni, Mn, Co y del metal es de 1,02-1,2 a 1;
- 15 6) dispersar la primera mezcla en un disolvente acuoso para formar una pasta;
- 7) homogeneizar la pasta mediante un homogeneizador;
- 8) secar la pasta para obtener una mezcla sólida;
- 20 9) calcinar la mezcla sólida en una atmósfera con un contenido de oxígeno superior al 21 % a una temperatura de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 900 °C durante un período de tiempo de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 12 horas para obtener un producto calcinado; y
- 25 10) enfriar el producto calcinado a temperatura ambiente, triturar el producto calcinado, y aislar las partículas del producto calcinado que tienen un tamaño promedio de partícula D50 en el intervalo de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 15 µm para obtener el material de cátodo,

en donde el material de cátodo comprende partículas de óxido compuesto multimetal de litio cubiertas con una película fina de un óxido del metal, en donde el óxido compuesto multimetal de litio está representado por $Li_{1+z}Ni_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$; y en donde z es de 0 a 0,2; x es de 0,35 a 0,8; y es de 0,1 a 0,45; y el metal es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Fe, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru y combinaciones de los mismos.

El término "solución alcalina" se refiere a una solución de una base soluble, que tiene un pH superior a 7,0, superior a 7,5, superior a 8,0, superior a 9,0, superior a 10,0, superior a 11,0 o superior a 12,0. En algunas realizaciones, el pH es inferior a 12,0, inferior a 11,0, inferior a 10,0, inferior a 9,0 o inferior a 8,0.

El término "base" incluye cualquier molécula o ion que pueda aceptar protones de cualquier donante de protones y/o contener iones OH^- total o parcialmente desplazables. Algunos ejemplos no limitantes de bases adecuadas incluyen hidróxidos de metales alcalinos (p. ej., NaOH, LiOH y KOH), hidróxidos de metales alcalinotérreos (p. ej., $Ca(OH)_2$), una solución de amoníaco (p. ej., NH_4OH), carbonatos de metales alcalinos (p. ej., Na_2CO_3 y K_2CO_3), hidrogenocarbonatos alcalinos (p. ej., $NaHCO_3$ y $KHCO_3$), base orgánica (p. ej., $(CH_3)_4NOH$ y polietilenglicol) y mezclas de los mismos.

El término "secador de pulverización" se refiere a un equipo usado para producir un polvo seco a partir de un líquido o pasta mediante el secado rápido con un gas caliente. Todos los secadores de pulverización usan algún tipo de atomizador o boquilla de pulverización para dispersar el líquido o la pasta en una pulverización de tamaño de gota controlada. Algunos ejemplos no limitantes del atomizador incluyen atomizadores giratorios y atomizadores Pulse Jet. Algunos ejemplos no limitantes de la boquilla incluyen boquillas de 2 fluidos, boquillas de presión y boquillas Twin-Jet.

El término "polvo seco" se refiere a cualquier material sólido obtenido por secado continuo, p. ej., secado por pulverización o secado por lecho fluidizado de una solución no acuosa o de una solución acuosa o de una combinación de soluciones acuosas y no acuosas. La solución no acuosa puede contener uno o más disolventes no acuosos.

El término "homogeneizador" se refiere a un equipo que puede usarse para la homogeneización de materiales. El término "homogeneización" se refiere a un proceso de distribución de una mezcla de dos o más sustancias o materiales uniformemente a través de un fluido. Se puede usar cualquier homogeneizador convencional para el método divulgado en el presente documento. Algunos ejemplos no limitantes del homogeneizador incluyen mezcladoras, molinos, equipos de ultrasonidos, homogeneizadores de rotor-estator y homogeneizadores de alta presión.

El término "molido" se refiere a un proceso por el que las partículas se reducen de tamaño por impacto con superficies que se mueven rápidamente en un molino. En algunas realizaciones, el molino es un molino de bolas, un molino de perlas, un molino de chorro o un molino de discos.

El término "molino de martillos" se refiere a un dispositivo que tiene martillos que giran rápidamente que golpean las partículas repetidamente hasta que las partículas se reducen a un tamaño que puede pasar a través de una criba cercana.

5 El término "molino de chorro" se refiere a un dispositivo para reducir el tamaño de una sustancia particulada. Las partículas a moler se suspenden en corrientes de aire que fluyen y las partículas arrastradas y en movimiento supersónico se dirigen entonces a un objetivo o a sí mismas, dando como resultado una molienda fina sin medios o disolventes añadidos.

10 El término "molino de dispersión de alta presión" se refiere a un dispositivo para llevar a cabo un proceso de reducción del tamaño de partícula en el que las dispersiones se presurizan a 0,06-0,3 MPa (10.000-50.000 psi) y luego la presión se libera rápidamente dando lugar a cavitaciones y molienda.

15 El término "equipo de ultrasonidos" se refiere a un equipo que puede aplicar energía de ultrasonidos para agitar las partículas en una muestra. En el presente documento se puede usar cualquier equipo de ultrasonidos que pueda dispersar la primera mezcla en la pasta. Algunos ejemplos no limitantes del equipo de ultrasonidos incluyen un baño de ultrasonidos, un equipo de ultrasonidos de tipo sonda y una celda de flujo ultrasónico.

El término "baño de ultrasonidos" se refiere a un aparato a través del cual la energía ultrasónica se transmite a través de la pared del recipiente del baño de ultrasonidos a la muestra líquida.

20 El término "equipo de ultrasonidos de tipo sonda" se refiere a una sonda ultrasónica sumergida en un medio para sonicación directa. El término "sonicación directa" significa que el ultrasonido está directamente acoplado al líquido de procesamiento.

25 El término "celda de flujo ultrasónico" o "cámara del reactor ultrasónico" se refiere a un aparato a través del cual los procesos de sonicación pueden llevarse a cabo en un modo de flujo continuo. En algunas realizaciones, la celda de flujo ultrasónico está en una configuración de una sola pasada, múltiples pasadas o recirculación.

El término "horno" se refiere a un dispositivo usado para calentamiento a alta temperatura.

30 El término "cribado superior" se refiere a partículas de gran tamaño que no pueden atravesar la criba.

El término "cribado inferior" se refiere a partículas que tienen un tamaño de malla más pequeño que dicho tamaño de malla de dicha criba de separación.

35 El término "tamaño promedio de partícula D50" se refiere a un tamaño acumulativo del 50 % (D50) basado en el volumen que es un tamaño de partícula en un punto del 50 % en una curva acumulativa cuando se dibuja la curva acumulativa de modo que se obtiene una distribución de tamaño de partícula sobre la base del volumen y el volumen completo es del 100 %. Además, con respecto al óxido compuesto que contiene litio modificado en la superficie de la presente invención, el tamaño promedio de partícula D50 significa un tamaño de partícula promediado en volumen de las partículas secundarias que se forman por aglomeración mutua y sinterización de partículas primarias, y en un caso en que las partículas están compuestas únicamente por partículas primarias, significa un tamaño de partícula promediado en volumen de las partículas primarias. Es más, D10 significa un tamaño acumulativo del 10 % basado en el volumen, y D90 significa un tamaño acumulativo del 90 % basado en el volumen.

45 El término "cubierto con una película" se refiere a recubierto por una capa o revestido con una capa.

50 El término "tasa C" se refiere a la tasa de carga o descarga de una celda o batería, expresado en términos de su capacidad de almacenamiento total en Ah o mAh. Por ejemplo, una tasa de 1 C significa la utilización de toda la energía almacenada en una hora; 0,1 C significa la utilización del 10 % de la energía en una hora y la energía completa en 10 horas; y 5 C significa la utilización de la energía completa en 12 minutos.

55 El término "amperios-hora (Ah)" se refiere a una unidad usada para especificar la capacidad de almacenamiento de una batería. Por ejemplo, una batería con capacidad de 1 Ah puede suministrar una corriente de un amperio durante una hora o 0,5 A durante dos horas, etc. Por lo tanto, 1 amperio-hora (Ah) es el equivalente a 3600 culombios de carga eléctrica. De manera similar, el término "miliamperio-hora (mAh)" también se refiere a una unidad de la capacidad de almacenamiento de una batería y es 1/1.000 de un amperio-hora.

60 El término "revestimiento con rasqueta" se refiere a un proceso para la fabricación de películas de gran área sobre sustratos rígidos o flexibles. Un espesor del recubrimiento se puede controlar mediante una anchura de separación ajustable entre una paleta de recubrimiento y una superficie de recubrimiento, que permite la deposición de espesores de capa húmeda variables.

65 En la siguiente descripción, todos los números divulgados en el presente documento son valores aproximados, independientemente de si la palabra "aproximadamente" o "aproximado" se usa en relación con los mismos. Pueden variar en un 1 por ciento, 2 por ciento, 5 por ciento o, a veces, de 10 a 20 por ciento. Siempre que un intervalo numérico con un límite inferior, R^L y un límite superior, R^U, se divulgue, se divulga específicamente cualquier número que se encuentre dentro del intervalo. En particular, se divulgan específicamente los siguientes números dentro del intervalo:

$R=R^L+k*(R^U-R^L)$, en donde k es una variable que varía del 1 por ciento al 100 por ciento con un incremento del 1 por ciento, es decir, k es 1 por ciento, 2 por ciento, 3 por ciento, 4 por ciento, 5 por ciento, ..., 50 por ciento, 51 por ciento, 52 por ciento, ..., 95 por ciento, 96 por ciento, 97 por ciento, 98 por ciento, 99 por ciento o 100 por ciento. Por otra parte, cualquier intervalo numérico definido por dos números R como se define en lo anterior también se divulga específicamente.

En determinadas realizaciones, la solución acuosa se prepara disolviendo la sal de níquel, la sal de manganeso y la sal de cobalto en agua desionizada a cualquier temperatura que sea adecuada para la disolución, en donde una relación molar de los elementos metálicos Ni, Mn a Co es de 1,2-7,2 a 1,5-3,1 a 1-2,2. El intervalo "1,2-7,2" se refiere a de aproximadamente 1,2 a aproximadamente 7,2. El intervalo "1,5-3,1" se refiere a de aproximadamente 1,5 a aproximadamente 3,1. El intervalo "1-2,2" se refiere a de aproximadamente 1 a aproximadamente 2,2. En algunas realizaciones, también puede usarse una mezcla de agua y uno o más disolventes miscibles con agua, tales como polietilenglicol o alcoholes.

Cualquier temperatura que pueda disolver la sal de níquel, la sal de manganeso, y la sal de cobalto en agua desionizada puede usarse en el presente documento. En algunas realizaciones, la sal de níquel, la sal de manganeso, y la sal de cobalto pueden disolverse al agitarse en agua desionizada a temperatura ambiente para obtener una solución acuosa. En determinadas realizaciones, la solución acuosa divulgada en el presente documento puede prepararse calentando a una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 45 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 65 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 70 °C, de aproximadamente 75 °C a aproximadamente 85 °C, o de aproximadamente 45 °C a aproximadamente 90 °C. En algunas realizaciones, la temperatura de disolución es inferior a 30 °C, inferior a 25 °C, inferior a 22 °C, inferior a 20 °C, inferior a 15 °C, o inferior a 10 °C.

La sal de níquel, la sal de manganeso, y la sal de cobalto divulgadas en el presente documento pueden incluir un anión seleccionado del grupo que consiste en cloruro, yoduro, bromuro, nitrato, sulfato, sulfito, fosfato, clorato, acetato, formiato y combinaciones de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes de la sal de níquel incluyen acetato de níquel, carbonato de níquel, nitrato de níquel, sulfato de níquel y cloruro de níquel. Algunos ejemplos no limitantes de la sal de manganeso incluyen cloruro de manganeso, sulfato de manganeso, nitrato de manganeso, acetato de manganeso y formiato de manganeso. Algunos ejemplos no limitantes de la sal de cobalto incluyen acetato de cobalto, carbonato de cobalto, nitrato de cobalto, sulfato de cobalto y cloruro de cobalto.

La concentración de la sal de níquel, la sal de manganeso y la sal de cobalto en la solución acuosa puede ser cualquier concentración siempre que no exceda la concentración saturada crítica. En determinadas realizaciones, una concentración molar total de los elementos metálicos en la solución acuosa es de aproximadamente 0,9 mol/l a aproximadamente 1,6 mol/l, de aproximadamente 1,0 mol/l a aproximadamente 1,6 mol/l, de aproximadamente 1,1 mol/l a aproximadamente 1,6 mol/l, de aproximadamente 1,2 mol/l a aproximadamente 2,0 mol/l, de aproximadamente 1,3 mol/l a aproximadamente 2,0 mol/l, de aproximadamente 1,1 mol/l a aproximadamente 2,5 mol/l, o de aproximadamente 1,2 mol/l a aproximadamente 2,5 mol/l.

La solución acuosa puede añadirse a una solución alcalina en agitación para formar una suspensión de partículas de hidróxido metálico multielemento a temperatura ambiente (véase la Figura 2). En algunas realizaciones, la solución acuosa puede añadirse a una solución alcalina en agitación a cualquier temperatura elevada. En determinadas realizaciones, la solución acuosa puede añadirse a una solución alcalina en agitación a cualquier temperatura inferior a la temperatura ambiente.

En algunas realizaciones, la solución acuosa se añade a una solución alcalina mediante una bomba. Cualquier bomba que pueda transferir la solución acuosa a la solución alcalina puede usarse en el presente documento. Algunos ejemplos no limitantes de la bomba incluyen bombas de diafragma tubular, bombas de fuelle, bomba peristáltica y bombas de diafragma.

En determinadas realizaciones, la solución acuosa se añade a la solución alcalina mediante una bomba a un caudal de aproximadamente 1 ml/segundo a aproximadamente 3 ml/segundo, de aproximadamente 2 ml/segundo a aproximadamente 4 ml/segundo, de aproximadamente 1 ml/segundo a aproximadamente 2 ml/segundo, o de aproximadamente 2 ml/segundo a aproximadamente 3 ml/segundo. En determinadas realizaciones, el caudal es de aproximadamente 0,5 ml/segundo, aproximadamente 1 ml/segundo, aproximadamente 1,5 ml/segundo, aproximadamente 2 ml/segundo, aproximadamente 2,5 ml/segundo o aproximadamente 3 ml/segundo. En realizaciones adicionales, el caudal es constante.

En algunas realizaciones, la solución alcalina comprende una base seleccionada del grupo que consiste en hidróxidos de metales alcalinos, carbonatos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, carbonatos de metales alcalinotérreos, carbonatos de hidrógeno de metales alcalinotérreos, base orgánica y combinaciones de los mismos. En realizaciones adicionales, la base se selecciona del grupo que consiste en LiOH, NaOH, KOH, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 , $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ y combinaciones de los mismos. En otras

realizaciones adicionales, la base se selecciona del grupo que consiste en LiOH, NaOH, KOH, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y combinaciones de los mismos.

5 El valor de pH en la etapa 2) se mantiene durante la adición de la solución acuosa en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 12 mediante la adición de la solución alcalina divulgada en el presente documento. En algunas realizaciones, el pH de la solución es de 10 a 11,5. En determinadas realizaciones, el pH es de 10 a 11. En determinadas realizaciones, el pH es de 11 a 12. En algunas realizaciones, se puede usar más de un sensor de pH para controlar el valor del pH.

10 En determinadas realizaciones, después de añadir la solución acuosa, la solución puede agitarse aún más durante un período de tiempo suficiente para formar la suspensión de las partículas de hidróxido metálico multielemento. En determinadas realizaciones, el período de tiempo es de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 2 horas, de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 2 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 2 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 3 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas, o de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 5 horas.

20 Tras la formación de la suspensión de las partículas de hidróxido metálico multielemento, se añade una solución de una sal de un metal en la suspensión para formar un producto sólido que comprenda un precipitado de un hidróxido del metal en la superficie de las partículas de hidróxido metálico multielemento (véase la Figura 2).

25 En algunas realizaciones, la sal del metal comprende al menos un elemento metálico seleccionado del grupo que consiste en Fe, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru, elementos de metales alcalinotérreos, elementos de metales de transición y combinaciones de los mismos. En realizaciones adicionales, los elementos de metales de transición se seleccionan entre los metales de transición del Grupo 4, Grupo 5, Grupo 6, Grupo 7, Grupo 8, Grupo 9, Grupo 10 o Grupo 11 en la Tabla periódica. En determinadas realizaciones, el elemento metálico es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Fe, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, el elemento metálico es al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Fe, Al, Mg, Ce, La y combinaciones de los mismos.

30 En determinadas realizaciones, la sal del metal comprende un anión seleccionado del grupo que consiste en cloruro, yoduro, bromuro, nitrato, sulfato, sulfito, fosfato, clorato, acetato, formiato y combinaciones de los mismos.

35 En algunas realizaciones, el disolvente usado para preparar la solución de la sal del metal es agua. En otras realizaciones, el disolvente es una mezcla de agua y uno o más disolventes miscibles con agua, tales como polietilenglicol y alcoholes.

40 Cualquier temperatura que pueda disolver la sal del metal en agua desionizada puede usarse en el presente documento. En algunas realizaciones, la sal del metal puede disolverse mediante agitación en agua desionizada a temperatura ambiente para obtener la solución de la sal del metal. En algunas realizaciones, la solución de la sal del metal puede prepararse calentando a una temperatura de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 35 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 40 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 45 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 55 °C a aproximadamente 70 °C, de aproximadamente 45 °C a aproximadamente 85 °C, o de aproximadamente 45 °C a aproximadamente 90 °C. En determinadas realizaciones, la temperatura de disolución es inferior a 30 °C, inferior a 25 °C, inferior a 22 °C, inferior a 20 °C, inferior a 15 °C, o inferior a 10 °C.

50 En algunas realizaciones, una concentración molar en la solución de la sal del metal es de aproximadamente 0,05 mol/l a aproximadamente 0,5 mol/l, de aproximadamente 0,1 mol/l a aproximadamente 0,5 mol/l, de aproximadamente 0,2 mol/l a aproximadamente 0,5 mol/l, de aproximadamente 0,3 mol/l a aproximadamente 0,6 mol/l, de aproximadamente 0,3 mol/l a aproximadamente 0,7 mol/l, o de aproximadamente 0,4 mol/l a aproximadamente 0,7 mol/l.

55 En determinadas realizaciones, la solución de la sal del metal se añade en la suspensión mediante una bomba. Cualquier bomba que pueda transferir la solución de la sal del metal a la suspensión puede ser usada en el presente documento. Algunos ejemplos no limitantes de las bombas incluyen bombas de diafragma tubular, bombas de fuelle, bomba peristáltica y bombas de diafragma.

60 En algunas realizaciones, la solución de la sal del metal se añade en la solución mediante una bomba a un caudal de aproximadamente 1 ml/segundo a aproximadamente 5 ml/segundo, de aproximadamente 2 ml/segundo a aproximadamente 5 ml/segundo, de aproximadamente 3 ml/segundo a aproximadamente 5 ml/segundo, o de aproximadamente 0,5 ml/segundo a aproximadamente 5 ml/segundo. En determinadas realizaciones, el caudal es de aproximadamente 1 ml/segundo, aproximadamente 2 ml/segundo, aproximadamente 3 ml/segundo, aproximadamente 4 ml/segundo o aproximadamente 5 ml/segundo. En determinadas realizaciones, un caudal es constante.

65

La formación del producto sólido que comprende un precipitado de un hidróxido del metal en la superficie de las partículas de hidróxido metálico multielemento puede llevarse a cabo durante un período de tiempo que sea suficiente para formar el producto sólido (véase la Figura 2). En algunas realizaciones, el período de tiempo es de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 2 horas, de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 2 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 2 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 3 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 1,5 horas.

El método divulgado en el presente documento permite la formación de las partículas de hidróxido metálico multielemento e hidróxido del metal en la superficie de las partículas de hidróxido metálico multielemento en el mismo recipiente. La reacción en un solo recipiente simplifica los procesos generales y ahorra tiempo y costes.

En algunas realizaciones, el producto sólido puede separarse de la suspensión, seguido de secado. El proceso de secado se realiza mediante un secador para obtener un precursor multielemento (véase la Figura 2). En el presente documento se puede usar cualquier secador que pueda secar el producto sólido. Algunos ejemplos no limitantes de secador adecuado incluyen un secador de microondas o un secador al vacío de microondas.

En determinadas realizaciones, el secador de microondas o el secador al vacío de microondas funciona a una potencia de aproximadamente 5 kW a aproximadamente 15 kW, de aproximadamente 6 kW a aproximadamente 20 kW, de aproximadamente 7 kW a aproximadamente 20 kW, de aproximadamente 15 kW a aproximadamente 70 kW, de aproximadamente 20 kW a aproximadamente 90 kW, de aproximadamente 30 kW a aproximadamente 100 kW, o de aproximadamente 50 kW a aproximadamente 100 kW.

En algunas realizaciones, la etapa de secado puede llevarse a cabo durante un período de tiempo suficiente para secar el producto sólido. En algunas realizaciones, el tiempo de secado es de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 2 horas, de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 2 horas, de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 3 horas, de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 4 horas, de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 4 horas, o de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 5 horas.

En determinadas realizaciones, el producto sólido puede ser secado sin separación. En el presente documento se puede usar cualquier secador que pueda secar el producto sólido en húmedo. En algunas realizaciones, el proceso de secado se realiza mediante un secador de pulverización para obtener un precursor multielemento. El secado por pulverización puede llevarse a cabo usando un equipo estándar que se usa para el secado por pulverización. El funcionamiento de secado puede variar en función del equipo y las instalaciones usadas para el llenado/acabado.

A continuación, se expone un procedimiento a modo de ejemplo para su uso en el secado por pulverización de las soluciones o dispersiones de presecado. Sin embargo, un experto en la materia entenderá que se pueden realizar modificaciones al procedimiento o proceso dependiendo de cosas como, aunque no de forma limitativa, la solución o dispersión de presecado y el equipo de secado por pulverización.

Inicialmente, el flujo de aire del secador de pulverización se ajusta a la tasa de funcionamiento deseada. Esta tasa depende de la cantidad deseada que se va a secar por pulverización. La caída de presión deseada a través del sistema de secado por pulverización y la geometría y el tamaño del aparato de secado por pulverización pueden calcularse mediante balances de calor y energía como se conoce en la técnica. El aire se calentará mediante un intercambiador de calor. La capacidad térmica del intercambiador de calor se ajusta adecuadamente para obtener una temperatura selectiva a la salida de la cámara de pulverización. En algunas realizaciones, esta temperatura es de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C, de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 90 °C, de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 120 °C, de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 120 °C, de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 120 °C, de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 110 °C, de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 110 °C, o de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 130 °C. En determinadas realizaciones, un gas inerte de alta entalpía, tal como nitrógeno, puede usarse. En determinadas realizaciones, el aire o el gas inerte de alta entalpía tiene de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,99 de presión atmosférica. En determinadas realizaciones, el aire o el gas inerte de alta entalpía tiene menos de aproximadamente 0,99 de presión atmosférica. En determinadas realizaciones, el aire o el gas inerte de alta entalpía tiene de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,5 de presión atmosférica.

A continuación, el caudal de aire de atomización en la boquilla de pulverización del secador de pulverización se ajusta a un valor de funcionamiento deseado. Este caudal depende de la clase y la geometría de la boquilla y las propiedades deseadas de las partículas de polvo seco resultantes.

La tasa de alimentación de la solución acuosa de presecado aumenta significativamente hasta el caudal deseado. La tasa de alimentación se ajusta adecuadamente para obtener una temperatura deseada en la salida de la cámara de pulverización. En algunas realizaciones, esta temperatura es de aproximadamente 50 °C a aproximadamente 120 °C,

de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 120 °C, de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 90 °C, de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 120 °C, de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 100 °C, de aproximadamente 70 °C a aproximadamente 80 °C, de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 120 °C, de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 120 °C, de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 110 °C, de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 110 °C, o de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 130 °C.

En algunas realizaciones, la etapa de secado puede llevarse a cabo durante un período de tiempo suficiente para secar el producto sólido. En algunas realizaciones, el tiempo de secado es de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 5 horas, de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 5 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 5 horas, de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 5 horas, de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 6 horas.

El precursor multielemento puede mezclarse con una o más sales de litio para obtener una primera mezcla (véase la Figura 2). Algunos ejemplos no limitantes de sales de litio incluyen LiF, LiCl, LiBr, LiI, LiOH, Li₂CO₃, LiHCO₃, Li₂NO₃, Li₂SO₄, LiHSO₄, Li₃PO₄, Li₂HPO₄ y LiH₂PO₄. En algunas realizaciones, la sal de litio es LiOH, Li₂CO₃, LiF o una combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, la relación molar del elemento metálico Li a una cantidad total de los elementos metálicos Ni, Mn, Co y del metal es de 1,02-1,2 a 1. El intervalo "1,02-1,2" se refiere a de aproximadamente 1,02 a aproximadamente 1,2.

Se puede usar en el presente documento cualquier equipo que pueda mezclar el precursor multielemento con una o más sales de litio para obtener una primera mezcla. En algunas realizaciones, el equipo para el mezclado es un molino. Algunos ejemplos no limitantes del molino incluyen molino de bolas, molino de perlas, molino mezclador, molino de arena, molino horizontal, molino vertical y molino vibratorio. En determinadas realizaciones, un medio tal como bolas, guijarros, roca pequeña, arena u otros medios se usa en una mezcla agitada junto con el material de muestra que se va a mezclar. En algunas realizaciones, la bola está fabricada de acero, acero inoxidable, cerámica o goma.

El proceso de mezclado usando un molino puede lograr el efecto de triturar, moler y combinar materiales puesto que las colisiones de los medios con el material de muestra rompen las partículas en fragmentos más pequeños. Mediante el control del tiempo, la energía aplicada y el tamaño de los medios de molienda, se puede obtener casi cualquier tamaño de partícula.

En algunas realizaciones, los molinos con medios pueden funcionar en seco sin añadir ningún líquido. En determinadas realizaciones, los molinos con medios pueden funcionar en un disolvente o en agua con dispersantes adicionales.

Después de la etapa de mezclado, la primera mezcla se puede dispersar en un disolvente acuoso para formar una pasta (véase la Figura 2). En algunas realizaciones, el disolvente acuoso es una solución que contiene agua y un alcohol o cualquier disolvente que sea miscible con agua. Algunos ejemplos no limitantes del alcohol incluyen alcoholes C₂-C₄, metanol, etanol, isopropanol, n-propanol y butanol, y combinaciones de los mismos.

En determinadas realizaciones, el disolvente acuoso es una solución que contiene agua como componente principal y un disolvente volátil, tal como alcoholes, cetonas alifáticas inferiores, acetatos de alquilo inferior o similares, como componente minoritario además del agua. En determinadas realizaciones, la cantidad de agua es al menos del 50 %, al menos del 55 %, al menos del 60 %, al menos del 65 %, al menos del 70 %, al menos del 75 %, al menos del 80 %, al menos del 85 %, al menos del 90 % o al menos del 95 % de la cantidad total de agua y disolventes que no sean agua. En algunas realizaciones, la cantidad de agua es como máximo del 55 %, como máximo del 60 %, como máximo del 65 %, como máximo del 70 %, como máximo del 75 %, como máximo del 80 %, como máximo del 85 %, como máximo del 90 % o como máximo del 95 % de la cantidad total de agua y disolventes que no sean agua. En algunas realizaciones, el disolvente acuoso consiste únicamente en agua, es decir, la proporción de agua en el disolvente acuoso es del 100 % en volumen.

Se puede usar cualquier disolvente miscible con agua como componente minoritario. Algunos ejemplos no limitantes del componente minoritario (es decir, disolventes que no sean agua) incluyen alcoholes, cetonas alifáticas inferiores, acetatos de alquilo inferior y combinaciones de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes del alcohol incluyen alcoholes C₂-C₄, tales como metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, butanol y combinaciones de los mismos. Algunos ejemplos no limitantes de las cetonas alifáticas inferiores incluyen acetona, dimetil cetona y metil etil cetona. Algunos ejemplos no limitantes de los acetatos de alquilo inferior incluyen acetato de etilo, acetato de isopropilo y acetato de propilo.

En determinadas realizaciones, el disolvente volátil o el componente minoritario es metil etil cetona, etanol, acetato de etilo o una combinación de los mismos.

En algunas realizaciones, el disolvente acuoso es una mezcla de agua y uno o más componentes minoritarios miscibles con agua. En determinadas realizaciones, el disolvente acuoso es una mezcla de agua y un componente

minoritario seleccionado entre metanol, isopropanol, n-propanol, t-butanol, n-butanol y combinaciones de los mismos. En algunas realizaciones, la relación en volumen del agua y el componente minoritario es de aproximadamente 51:49 a aproximadamente 100:1.

5 En determinadas realizaciones, el disolvente acuoso es agua. Algunos ejemplos no limitantes de agua incluyen agua del grifo, agua embotellada, agua purificada, agua pura, agua destilada, agua desionizada, D₂O o una combinación de las mismas. En algunas realizaciones, el disolvente acuoso es agua desionizada. En determinadas realizaciones, el disolvente acuoso no contiene alcohol, cetona alifática, acetato de alquilo o una combinación de los mismos.

10 La pasta puede homogeneizarse mediante un homogeneizador (véase la Figura 2). Cualquier equipo que pueda homogeneizar la pasta puede usarse en el presente documento. En algunas realizaciones, el homogeneizador es una mezcladora, un molino, un equipo de ultrasonidos, un homogeneizador de rotor-estator o un homogeneizador de alta presión.

15 En algunas realizaciones, el homogeneizador es un equipo de ultrasonidos. Cualquier equipo de ultrasonidos que pueda aplicar energía de ultrasonidos para agitar y dispersar las partículas en una muestra puede usarse en el presente documento. En algunas realizaciones, el equipo de ultrasonidos es un equipo de ultrasonidos de tipo sonda o una celda de flujo ultrasónico.

20 En determinadas realizaciones, la celda de flujo ultrasónico puede funcionar en un modo de una sola pasada, modo de múltiples pasadas o recirculación. En algunas realizaciones, la celda de flujo ultrasónico puede incluir una camisa de refrigeración por agua para ayudar a mantener la temperatura requerida. Como alternativa, puede usarse un intercambiador de calor separado. En determinadas realizaciones, la celda de flujo puede estar fabricada de acero inoxidable o vidrio.

25 En algunas realizaciones, la pasta se homogeneiza durante un período de tiempo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas, de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 4 horas, de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 4 horas, de aproximadamente 30 minutos a aproximadamente 4 horas, de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 4 horas, de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 5 horas, de aproximadamente 3 horas a aproximadamente 5 horas, o de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 6 horas.

30 En determinadas realizaciones, el equipo de ultrasonidos funciona a una densidad de potencia de aproximadamente 10 W/l a aproximadamente 100 W/l, de aproximadamente 40 W/l a aproximadamente 60 W/l, de aproximadamente 20 W/l a aproximadamente 100 W/l, de aproximadamente 30 W/l a aproximadamente 100 W/l, de aproximadamente 40 W/l a aproximadamente 80 W/l, de aproximadamente 40 W/l a aproximadamente 70 W/l, de aproximadamente 40 W/l a aproximadamente 50 W/l, o de aproximadamente 50 W/l a aproximadamente 60 W/l.

40 El sistema de flujo continuo tiene varias ventajas sobre el procesamiento de tipo por lotes. Mediante la sonicación a través de la celda de flujo ultrasónico, la capacidad de procesamiento llega a ser significativamente mayor. El tiempo de retención del material en la celda de flujo puede ajustarse mediante el ajuste del caudal.

45 Mediante sonicación a través del modo de recirculación, el material se recircula muchas veces a través de la celda de flujo en una configuración de recirculación. La recirculación aumenta el tiempo de exposición acumulado puesto que el líquido pasa una vez a través de la celda de flujo ultrasónico en una configuración de una sola pasada.

50 El modo de múltiples pasadas tiene una configuración de celda de flujo múltiple. Esta disposición permite un procesamiento de una sola pasada sin necesidad de recirculación o de múltiples pasadas a través del sistema. Esta disposición proporciona un factor de aumento a escala de la productividad adicional igual al número de celdas de flujo utilizadas.

55 El proceso de homogeneización divulgado en el presente documento reduce o elimina la posible agregación del precursor multielemento y la una o más sales de litio y mejora la dispersión de cada ingrediente en la pasta.

60 La pasta puede secarse mediante un secador para obtener una mezcla sólida (véase la Figura 2). Cualquier secador que pueda secar la pasta puede usarse en el presente documento. En algunas realizaciones, el proceso de secado se realiza mediante un secador al vacío de doble cono, un secador de microondas o un secador al vacío de microondas.

65 En algunas realizaciones, el secador es un secador de microondas o un secador al vacío de microondas. En algunas realizaciones, el secador de microondas o el secador al vacío de microondas funciona a una potencia de aproximadamente 5 kW a aproximadamente 15 kW, de aproximadamente 6 kW a aproximadamente 20 kW, de aproximadamente 7 kW a aproximadamente 20 kW, de aproximadamente 15 kW a aproximadamente 70 kW, de aproximadamente 20 kW a aproximadamente 90 kW, de aproximadamente 30 kW a aproximadamente 100 kW, o de aproximadamente 50 kW a aproximadamente 100 kW.

En determinadas realizaciones, la etapa de secado puede llevarse a cabo durante un período de tiempo que es

suficiente para secar la pasta. En algunas realizaciones, el tiempo de secado es de aproximadamente 3 minutos a aproximadamente 2 horas, de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 2 horas, de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 3 horas, de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 4 horas, de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 4 horas, o de aproximadamente 20 minutos a aproximadamente 5 horas.

En algunas realizaciones, la mezcla sólida puede calcinarse en una atmósfera con un contenido de oxígeno superior al 21 % para obtener un producto calcinado (véase la Figura 2). En determinadas realizaciones, el contenido de oxígeno en el proceso de calcinación es al menos del 22 %, al menos del 25 %, al menos del 30 %, al menos del 32 %, al menos del 34 %, al menos del 36 %, al menos del 40 %, al menos del 45 %, al menos del 50 %, al menos del 55 %, al menos del 60 %, al menos del 65 %, al menos del 70 %, al menos del 75 %, al menos del 80 %, al menos del 85 %, al menos del 90 %, al menos del 95 %, o al menos del 99 %. En algunas realizaciones, el contenido de oxígeno en el proceso de calcinación es como máximo del 25 %, como máximo del 30 %, como máximo del 35 %, como máximo del 40 %, como máximo del 45 %, como máximo del 50 %, como máximo del 55 %, como máximo del 60 %, como máximo del 65 %, como máximo del 70 %, como máximo del 75 %, como máximo del 80 %, como máximo del 85 %, como máximo del 90 %, como máximo del 95 % o como máximo del 99. En determinadas realizaciones, el contenido de oxígeno en el proceso de calcinación es del 100 %. En general, el tiempo de reacción para la transformación completa del hidróxido del metal en el correspondiente óxido metálico disminuye con el aumento del contenido de oxígeno.

En el presente documento se puede usar cualquier horno o estufa que pueda calcinar la mezcla sólida. En algunas realizaciones, el proceso de calcinación se realiza mediante un horno. Algunos ejemplos no limitantes del horno incluyen un horno de caja, un horno de túnel de placa de empuje y un horno giratorio. En algunas realizaciones, el horno puede funcionar a presión atmosférica. En algunas realizaciones, el horno puede funcionar en una atmósfera inerte.

En algunas realizaciones, el horno comprende un dispositivo de agitación que se usa para agitar los sólidos en polvo. En determinadas realizaciones, el dispositivo de agitación comprende una paleta o pala giratoria.

La transferencia de calor en el horno giratorio y el horno equipado con un aparato de agitación suele ser mucho más eficaz que el horno estático puesto que ofrecen la ventaja de proporcionar agitación a los sólidos en polvo. El mecanismo de agitación asegura un calentamiento uniforme de los sólidos en polvo. Esto supera el problema de los tiempos de reacción prolongados que a menudo se experimentan con el procesamiento en un horno de caja y, por ende, reduce los costes operativos.

En algunas realizaciones, la mezcla sólida puede secarse a una temperatura de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 900 °C, de aproximadamente 650 °C a aproximadamente 900 °C, de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 900 °C, de aproximadamente 650 °C a aproximadamente 850 °C, de aproximadamente 700 °C a aproximadamente 850 °C, o de aproximadamente 750 °C a aproximadamente 850 °C.

En determinadas realizaciones, la temperatura del proceso de calcinación se aumenta en gradientes con una tasa de rampa de aproximadamente 1 °C/minuto a aproximadamente 5 °C/minuto, de aproximadamente 2 °C/ a aproximadamente 5 °C/minuto, de aproximadamente 3 °C/ a aproximadamente 5 °C/minuto, de aproximadamente 2 °C/ a aproximadamente 6 °C/minuto, de aproximadamente 3 °C/minuto a aproximadamente 6 °C/minuto o de aproximadamente 1 °C/minuto a aproximadamente 4 °C/minuto.

En algunas realizaciones, el tiempo de secado del proceso de calcinación es de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 12 horas, de aproximadamente 5 horas a aproximadamente 12 horas, de aproximadamente 6 horas a aproximadamente 12 horas, de aproximadamente 7 horas a aproximadamente 12 horas, de aproximadamente 6 horas a aproximadamente 12 horas, de aproximadamente 8 horas a aproximadamente 12 horas, de aproximadamente 6 horas a aproximadamente 11 horas, o de aproximadamente 7 horas a aproximadamente 11 horas.

En determinadas realizaciones, la mezcla sólida tiene un tamaño promedio de partícula D50 en el intervalo de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 10 µm, de aproximadamente 2 µm a aproximadamente 10 µm, de aproximadamente 3 µm a aproximadamente 10 µm, de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 9 µm, de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 8 µm, de aproximadamente 1 µm a aproximadamente 7 µm, de aproximadamente 2 µm a aproximadamente 11 µm, o de aproximadamente 3 µm a aproximadamente 11 µm.

Después de la etapa de calcinación, el producto calcinado se puede enfriar a temperatura ambiente, seguido de la trituración del producto calcinado y el aislamiento de las partículas del producto calcinado para obtener el material de cátodo (véase la Figura 2).

En algunas realizaciones, el producto calcinado se enfría disminuyendo la temperatura en gradientes con una tasa de rampa. En determinadas realizaciones, la temperatura del proceso de calcinación disminuye en gradientes con una tasa de rampa de aproximadamente 1 °C/minuto a aproximadamente 5 °C/minuto, de aproximadamente 2 °C/minuto a aproximadamente 5 °C/minuto, de aproximadamente 3 °C/ a aproximadamente 5 °C/minuto, de aproximadamente 2 °C/ a aproximadamente 6 °C/minuto, de aproximadamente 3 °C/minuto a aproximadamente 6 °C/minuto o de

aproximadamente 1 °C/minuto a aproximadamente 4 °C/minuto.

5 La trituración o molienda se obtiene mediante el impacto de las partículas del producto calcinado sobre superficies sólidas, a través de colisiones partícula-partícula, o a través de cambios rápidos de presión que dan lugar a cavitaciones. Cualquier triturador que pueda triturar el producto calcinado puede usarse en el presente documento. En algunas realizaciones, el proceso de trituración se realiza mediante un equipo de molido. Algunos ejemplos no limitantes del equipo de molido incluyen un molino de martillos, un molino de chorro y un molino de dispersión de alta presión.

10 En cualquier proceso de trituración o molienda, la distribución del tamaño de partícula que da como resultado es gaussiana y, en la mayoría de los casos, es más amplia de lo deseado. En esos casos, el material molido se procesa posteriormente para separarlo en los tamaños de partícula deseados.

15 En algunas realizaciones, las partículas trituradas del producto calcinado pueden separarse usando una criba o un tamiz. El material se coloca en la criba y luego la criba se agita para permitir que fluyan las partículas más pequeñas. Los "cribados superiores" son las partículas que permanecen en la criba y los "cribados inferiores" son las partículas que pasan a través de la criba.

20 Las partículas de menos de 100 micrómetros suelen ser difíciles de cribar a altas tasas. En estos casos, las partículas se separan usando clasificadores de aire. Este equipo funciona aplicando flujos de aire y fuerzas centrífugas opuestas. Al equilibrar las dos fuerzas, las partículas con diferentes tamaños pueden separarse unas de otras. Normalmente se puede obtener una buena separación de hasta dos micrómetros. Dependiendo del tamaño de la criba o las tasas del clasificador, la clasificación puede ser tan baja como un kg (libra) por hora hasta tan alta como miles de kg (libras) por hora.

25 En algunas realizaciones, la etapa de aislamiento se realiza pasando a través de un tamiz de malla que tiene un intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400. En realizaciones adicionales, la etapa de aislamiento se puede realizar dos veces con dos tamices de diferentes tamaños de malla. Las partículas trituradas del producto calcinado pasan a través de un tamiz de malla del tamaño de malla deseado. Las partículas aisladas del producto calcinado de la primera etapa de aislamiento pueden pasar luego a través de un segundo tamiz de malla de una malla más pequeña para reducir aún más el tamaño de las partículas. En otras realizaciones adicionales, las partículas aisladas del producto calcinado de la segunda etapa de aislamiento pueden pasar a través de tamices de malla con tamaños de malla que continúan haciéndose más pequeños.

30 En algunas realizaciones, las partículas trituradas del producto calcinado pueden separarse usando un clasificador de aire. En determinadas realizaciones, la etapa de aislamiento se puede realizar dos veces con un tamiz de malla y un clasificador de aire. Las partículas trituradas del producto calcinado pasan a través de un tamiz de malla del tamaño de malla deseado. Las partículas aisladas del producto calcinado de la primera etapa de aislamiento pueden pasar luego a través de un clasificador de aire para reducir aún más el tamaño de las partículas.

35 En determinadas realizaciones, las partículas finas separadas pueden clasificarse además como gas en una segunda clasificación, con partículas que tienen tamaños más grandes que se separan y se acumulan después para formar un grupo de partículas adecuado para su posterior cribado en varios tamaños comercialmente utilizables o para su reciclaje de vuelta al clasificador de aire para su posterior clasificación.

40 La Figura 1 representa una estructura esquemática de una partícula de cátodo de óxido de metal multielemento modificada en la superficie (1) sintetizada por el método divulgado en el presente documento. La partícula de cátodo de óxido de metal multielemento modificada en la superficie (1) comprende una película fina de un óxido del metal (2) y una partícula de óxido compuesto multimetal de litio (3).

45 En algunas realizaciones, las partículas aisladas del producto calcinado tienen un tamaño promedio de partícula D50 en el intervalo de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 15 µm, de aproximadamente 6 µm a aproximadamente 15 µm, de aproximadamente 7 µm a aproximadamente 15 µm, de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 14 µm, de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 13 µm, de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 12 µm, de aproximadamente 4 µm a aproximadamente 14 µm, de aproximadamente 4 µm a aproximadamente 15 µm, o de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 16 µm.

50 En determinadas realizaciones, la película fina del óxido del metal cubierto en la superficie de la partícula de óxido compuesto multimetal de litio se selecciona de un grupo que consiste en Fe₂O₃, MnO₂, Al₂O₃, MgO, ZnO, TiO₂, La₂O₃, CeO₂, SnO₂, ZrO₂, RuO₂ y combinaciones de los mismos.

55 En algunas realizaciones, la película fina del óxido del metal cubierto en la superficie de la partícula de óxido compuesto multimetal de litio tiene un espesor de aproximadamente 500 nm a aproximadamente 1 µm. En determinadas realizaciones, el espesor de la película fina de óxido del metal es de aproximadamente 250 nm a aproximadamente 1 µm, de aproximadamente 600 nm a aproximadamente 1,2 µm, de aproximadamente 750 nm a aproximadamente 1,5 µm, de aproximadamente 850 nm a aproximadamente 2 µm, o de aproximadamente 1 µm a

aproximadamente 2 μm .

La película fina del óxido del metal permite que los iones de litio en el electrolito la atraviesen sin afectar a la conductividad de los iones de litio a través de la superficie. Mientras tanto, la película fina del óxido de los metales actúa como una capa protectora en la superficie del cátodo, que evita que el interior del material de cátodo reaccione con el electrolito.

El material de cátodo preparado por el método divulgado en el presente documento presenta una excepcional capacidad de funcionamiento cíclico duradero a alta tasa de carga y descarga, y características de seguridad sin sacrificar su capacidad específica, normalmente en el intervalo de aproximadamente 150 mAh/g a aproximadamente 200 mAh/g.

Los siguientes ejemplos se presentan para ejemplificar realizaciones de la invención, pero no pretenden limitar la invención a las realizaciones específicas expuestas. A menos que se indique lo contrario, todas las partes y los porcentajes son en peso. Todos los valores numéricos son aproximados. Cuando se dan intervalos numéricos, debe entenderse que las realizaciones que están fuera de los intervalos establecidos todavía pueden estar dentro del alcance de la invención. Los detalles específicos descritos en cada ejemplo no deben interpretarse como características necesarias de la invención.

Ejemplos

El tamaño promedio de partícula D50 se obtuvo a partir de una curva de distribución de frecuencias y distribución de volúmenes acumulativos medida por medio de un aparato de medición de la distribución del tamaño de partícula por dispersión láser. La medición de los tamaños de partícula se llevó a cabo midiendo la distribución del tamaño de partícula mientras el polvo está suficientemente disperso en un medio acuoso usando el analizador de tamaño de partícula MicroBrook 2000LD (obtenido en Brookhaven Instruments Cooperation, EE.UU.).

El análisis BET (Brunauer-Emmett-Teller) es una técnica para evaluar el área superficial específica de un material en polvo dado mediante la adsorción física de un gas (p. ej., nitrógeno, argón y helio) en la superficie del sólido y calculando la cantidad de gas de adsorbato correspondiente a una capa monomolecular en la superficie. La cantidad de gas de adsorbato puede medirse mediante un procedimiento de flujo volumétrico o continuo. La técnica abarca evaluaciones del área externa y área de los poros para determinar el área superficial específica total en una unidad de m^2/g . La medición se realizó usando el analizador de área superficial y tamaño de poros SA 3100 (obtenido en Beckman Coulter, Inc., EE.UU.).

La prueba de penetración de clavos es un método importante para acceder a la seguridad de las celdas de iones de litio presumiblemente para simular cortocircuitos internos, que se usa ampliamente en la industria de las baterías y la comunidad de usuarios de baterías. Consiste en introducir un clavo metálico a través de una celda de iones de litio cargada a una velocidad prevista. Se considera que la celda ha pasado si no hay humo o llamas tras la perforación, mediante confirmación visual. La prueba se efectuó haciendo pasar un clavo de acero inoxidable con 3 mm de diámetro y un ángulo del cono de 80° a través de la celda de prueba en un estado de carga del 95 % con una velocidad de 1 cm/segundo.

Los productos químicos se compraron y usaron tal como se recibieron.

Ejemplo 1

Preparación de partículas de hidróxido metálico multielemento

Se preparó una solución acuosa disolviendo 55 g de sulfato de níquel, 51,8 g de sulfato de manganeso y 51,3 g de sulfato de cobalto en 1 l de agua desionizada. Los tres sulfatos metálicos se obtuvieron en Aladdin Industries Corporation, China. Se preparó una solución alcalina disolviendo 10 g de NaOH y 210 g de NH_4OH en 5 l de agua desionizada. El valor del pH de la solución alcalina se ajustó entonces a aproximadamente 11,9 mediante la adición de NaOH y NH_4OH . A un tanque de reacción de vidrio que contenía la solución alcalina en agitación se añadió la solución acuosa mediante una bomba de diafragma (obtenida en Cole-Parmer, EE.UU.) a una tasa de 1 ml/segundo para obtener una suspensión de partículas de hidróxido metálico multielemento (Ni-Mn-Co). El valor del pH se controló y se mantuvo por encima de 10 mediante la adición de NH_4OH .

Preparación de un precursor multielemento

Se preparó una solución de sales de metales disolviendo 40 g de sulfato de hierro ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), 10,2 g de sulfato de aluminio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) y 2,8 g de sulfato de lantano ($\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$) en 1 l de agua desionizada. Los tres sulfatos metálicos se obtuvieron en Aladdin Industries Corporation, China. A la suspensión de partículas de hidróxido metálico multielemento se añadió lentamente la solución de las sales de los metales. Se obtuvo entonces un producto sólido que comprendía un precipitado de una mezcla de hidróxido de hierro, hidróxido de aluminio e hidróxido de lantano en la superficie de las partículas de hidróxido de Ni-Mn-Co. El producto sólido se filtró a partir de la suspensión y luego

se secó con un secador de microondas (modelo n.º ZY-4HO, obtenido en Zhiya Industrial Microwave Equipment Co, Ltd., Guangdong, China) a 2,45 GHz para obtener 92 g de un precursor multielemento.

Preparación de un material de cátodo

5 El precursor multielemento se mezcló con 31,8 g de polvo de LiOH (obtenido en Aladdin Industries Corporation, China) mediante molienda de bolas durante 1 hora para obtener una primera mezcla. La primera mezcla se dispersó en 10 500 ml de agua desionizada para formar una pasta. Se usó una sonda ultrasónica (NP2500 de Guangzhou Newpower Ultrasonic Electronic Equipment Co, Ltd., China) con una potencia de entrada de 200 W para homogeneizar la pasta durante aproximadamente 2,5 horas. A continuación, la pasta se secó con un secador de microondas de 2,45 GHz durante aproximadamente 15 minutos para obtener una mezcla sólida. La mezcla sólida se calcinó en un horno giratorio (modelo n.º KY-R-SJQ130, obtenido en Xianyang Institute of Ceramics Industry, Thermal Equipment Center, Shanxi, China) girando con una velocidad de aproximadamente 0,5 vueltas por segundo en una atmósfera fluyente que contenía aproximadamente 32-34 % de oxígeno a 800 °C durante aproximadamente 8 horas para obtener un producto calcinado, donde la temperatura del horno giratorio se aumentó de la temperatura ambiente a 800 °C a una tasa de calentamiento de 3 °C/minuto. El producto calcinado se enfrió después a temperatura ambiente a una tasa de 3 °C/minuto a 5 °C/minuto. Después de enfriarse, el producto calcinado se trituró con un molino de chorro (modelo n.º LNJ-6A, obtenido en Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd., Sichuan, China) durante aproximadamente 1 hora, seguido por el paso a través de un tamiz de malla 400 para obtener un material de cátodo de 20 $\text{Li}_{1,0}\text{Ni}_{0,35}\text{Mn}_{0,34}\text{Co}_{0,31}\text{O}_2$ modificado con óxido metálico (Fe, Al, La) que tiene un tamaño promedio de partícula D50 de 13,5 µm, D10 de 7,8 µm, D90 de 20,6 µm y un área superficial específica de 0,58 m²/g obtenida por el método BET.

Mediciones electroquímicas

25 El rendimiento electroquímico del material de cátodo preparado por el método descrito en el Ejemplo 1 se sometió a ensayo en celdas de Li tipo botón CR2032 ensambladas en una caja de guantes llena de argón. Para fabricar el electrodo de trabajo, se preparó una pasta mezclando a fondo una solución de fluoruro de polivinilideno (PVDF) disuelto en N-metil-2-pirrolidona (NMP) con negro de carbón y material de cátodo. La pasta que consistía en un 94 % en peso de material de cátodo preparado por el método descrito en el Ejemplo 1, un 3 % en peso de negro de carbón y un 3 % en peso de fluoruro de polivinilideno se fundió en una lámina de aluminio como colector de corriente y se secó a 80 °C al vacío durante 5 horas. Después del secado, la lámina de aluminio recubierta se cortó en un electrodo en forma de disco para el ensamblaje de celdas tipo botón. Una lámina metálica de litio que tenía 500 µm de espesor sirvió como electrodo negativo. El electrolito era una solución de LiPF₆ (1 M) en una mezcla de carbonato de etileno (EC), etil metil carbonato (EMC) y dimetil carbonato (DMC) en una relación en volumen de 1:1:1.

35 Las celdas tipo botón se analizaron en un modo de corriente constante usando un equipo de ensayo de baterías multicanal (BTS-4008-5V10mA, obtenido en Neware Electronics Co. Ltd, China). Después de completar 1 ciclo a C/20, se cargaron y descargaron a una tasa de C/2. Las pruebas de funcionamiento cíclico de carga/descarga de las celdas se realizaron entre 2,0 y 4,6 V a una densidad de corriente de C/2 a 25 °C. La capacidad de descarga fue de 156 40 mAh/g. El resultado de la prueba de carga/descarga se muestra en la Figura 3a.

Ejemplo 2

Preparación de partículas de hidróxido metálico multielemento

45 Se preparó una solución acuosa disolviendo 70 g de sulfato de níquel, 46,9 g de sulfato de manganeso y 24,8 g de sulfato de cobalto en 1 l de agua desionizada. Se preparó una solución alcalina disolviendo 185 g de NH₄OH en 5 l de agua desionizada. El valor del pH de la solución alcalina se ajustó entonces a aproximadamente 11 mediante la adición de NH₄OH. A un tanque de reacción de vidrio que contenía la solución alcalina en agitación se añadió la solución acuosa mediante una bomba de diafragma a una tasa de 2 ml/segundo para obtener una suspensión de partículas de hidróxido metálico multielemento (Ni-Mn-Co). El valor del pH se controló y se mantuvo por encima de 10 mediante la adición de NH₄OH.

Preparación de un precursor multielemento

55 Se preparó una solución de sales de metales disolviendo 42 g de sulfato de manganeso (IV) (Mn(SO₄)₂), 6,4 g de sulfato de manganeso (MgSO₄) y 9 g de sulfato de cesio (Ce(SO₄)₂) en 1 l de agua desionizada. Los tres sulfatos metálicos se obtuvieron en Aladdin Industries Corporation, China. A la suspensión de partículas de hidróxido metálico multielemento se añadió lentamente la solución de las sales de los metales. Se obtuvo entonces un producto sólido que comprendía un precipitado de una mezcla de hidróxido de manganeso, hidróxido de magnesio e hidróxido de cesio en la superficie de las partículas de hidróxido de Ni-Mn-Co. La suspensión del producto sólido se secó con un secador de pulverización (modelo n.º YC-015, obtenido en Pilotech Instrument and Equipment Co., Ltd, China) que tenía una temperatura de gas de entrada de 200-250 °C y una temperatura de salida de 110-120 °C para obtener 60 82,3 g de un precursor multielemento

65

Preparación de un material de cátodo

El precursor multielemento se mezcló con 95 g de polvo de Li_2CO_3 (obtenido en Aladdin Industries Corporation, China) mediante molienda de bolas durante 1,5 horas para obtener una primera mezcla. La primera mezcla se dispersó en 500 ml de agua desionizada para formar una pasta. Una sonda ultrasónica con una potencia de entrada de 300 W se usó para homogeneizar la pasta durante aproximadamente 4 horas. A continuación, la pasta se secó con un secador de microondas de 2,45 GHz durante aproximadamente 10 minutos para obtener una mezcla sólida. La mezcla sólida se calcinó en un horno giratorio girando con una velocidad de aproximadamente 0,5 vueltas por segundo en una atmósfera fluyente que contenía aproximadamente 28-30 % de oxígeno a 850 °C durante aproximadamente 13 horas para obtener un producto calcinado, donde la temperatura del horno giratorio se aumentó de la temperatura ambiente a 850 °C a una tasa de calentamiento de 2 °C/minuto. El producto calcinado se enfrió después a temperatura ambiente a una tasa de 3 °C/minuto a 5 °C/minuto. Después de enfriarse, el producto calcinado se trituró con un molino de chorro durante 1,5 horas, seguido por el paso a través de un tamiz de malla 400 para obtener el material de cátodo de $\text{Li}_{1,1}\text{Ni}_{0,51}\text{Mn}_{0,34}\text{Co}_{0,15}\text{O}_2$ modificado con óxido metálico (Mn, Mg, Ce) que tiene un tamaño promedio de partícula D50 de 14,2 μm , D10 de 8,3 μm , D90 de 21,1 μm y un área superficial específica de 0,46 m^2/g obtenida por el método BET.

Mediciones electroquímicas

El rendimiento electroquímico del material de cátodo preparado por el método descrito en el Ejemplo 2 se sometió a ensayo en celdas de Li tipo botón CR2032 ensambladas por el método descrito en el Ejemplo 1.

Después de ensamblar las celdas de Li tipo botón CR2032 con el material de cátodo preparado por el método descrito en el Ejemplo 2, las celdas tipo botón se analizaron en un modo de corriente constante usando un equipo de ensayo de baterías multicanal. Después de completar 1 ciclo a C/20, se cargaron y descargaron a una tasa de C/2. Las pruebas de funcionamiento cíclico de carga/descarga de las celdas se realizaron entre 2,0 y 4,6 V a una densidad de corriente de C/2 a 25 °C. La capacidad de descarga fue de 164,9 mAh/g. El resultado de la prueba de carga/descarga se muestra en la Figura 3b.

Ejemplo 3Preparación de partículas de hidróxido metálico multielemento

Se preparó una solución acuosa disolviendo 135 g de sulfato de níquel, 39,2 g de sulfato de manganeso y 18,6 g de sulfato de cobalto en 1 l de agua desionizada. Se preparó una solución alcalina disolviendo 200 g de NH_4OH en 5 l de agua desionizada. El valor del pH de la solución alcalina se ajustó entonces a aproximadamente 11,5 mediante la adición de NH_4OH . A un tanque de reacción de vidrio que contenía la solución alcalina en agitación se añadió la solución acuosa mediante una bomba de diafragma a una tasa de 1,5 ml/segundo para obtener una suspensión de partículas de hidróxido metálico multielemento (Ni-Mn-Co). El valor del pH se controló y se mantuvo por encima de 10 mediante la adición de NH_4OH .

Preparación de un precursor multielemento

Se preparó una solución de sales de metales disolviendo 28 g de sulfato de zinc (ZnSO_4), 7 g de sulfato de titanio ($\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$) y 3,7 g de sulfato de circonio ($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$) en 1 l de agua desionizada. Los tres sulfatos metálicos se obtuvieron en Aladdin Industries Corporation, China. A la suspensión de partículas de hidróxido metálico multielemento se añadió lentamente la solución de las sales de los metales. Se obtuvo entonces un producto sólido que comprendía un precipitado de una mezcla de hidróxido de zinc, hidróxido de titanio e hidróxido de circonio en la superficie de las partículas de hidróxido de Ni-Mn-Co. El producto sólido se filtró a partir de la suspensión y luego se secó con un secador de microondas a 2,45 GHz para obtener 102,5 g de un precursor multielemento.

Preparación de un material de cátodo

El precursor multielemento se mezcló con 40 g de polvo de LiOH mediante molienda de bolas durante 1,3 horas para obtener una primera mezcla. La primera mezcla se dispersó en 500 ml de agua desionizada para formar una pasta. Una sonda ultrasónica con una potencia de entrada de 150 W se usó para homogeneizar la pasta durante aproximadamente 5,5 horas. A continuación, la pasta se secó con un secador de microondas de 2,45 GHz durante aproximadamente 20 minutos para obtener una mezcla sólida. La mezcla sólida se calcinó en un horno giratorio girando con una velocidad de aproximadamente 0,5 vueltas por segundo en una atmósfera fluyente que contenía aproximadamente 45-50 % de oxígeno a 650 °C durante aproximadamente 5 horas para obtener un producto calcinado, donde la temperatura del horno giratorio se aumentó de la temperatura ambiente a 650 °C a una tasa de calentamiento de 1 °C/minuto. El producto calcinado se enfrió después a temperatura ambiente a una tasa de 3 °C/minuto a 5 °C/minuto. Después de enfriarse, el producto calcinado se trituró con un molino de chorro durante 1,5 horas, seguido por el paso a través de un tamiz de malla 400 para obtener un material de cátodo de $\text{Li}_{1,15}\text{Ni}_{0,78}\text{Mn}_{0,15}\text{Co}_{0,07}\text{O}_2$ modificado con óxido metálico (Zn, Ti, Zr) que tiene un tamaño promedio de partícula D50 de 12,5 μm , D10 de 7,1 μm , D90 de 19,3 μm y un área superficial específica de 0,66 m^2/g obtenida por el método BET.

Mediciones electroquímicas

El rendimiento electroquímico del material de cátodo preparado por el método descrito en el Ejemplo 3 se sometió a ensayo en celdas de Li tipo botón CR2032 ensambladas por el método descrito en el Ejemplo 1.

- 5 Después de ensamblar las celdas de Li tipo botón CR2032 con el material de cátodo preparado por el método descrito en el Ejemplo 3, las celdas tipo botón se analizaron en un modo de corriente constante usando un equipo de ensayo de baterías multicanal. Después de completar 1 ciclo a C/20, se cargaron y descargaron a una tasa de C/2. Las pruebas de funcionamiento cíclico de carga/descarga de las celdas se realizaron entre 2,0 y 4,6 V a una densidad de corriente de C/2 a 25 °C. La capacidad de descarga fue de 180,9 mAh/g. El resultado de la prueba de carga/descarga se muestra en la Figura 3c.

Ejemplo 4Preparación de partículas de hidróxido metálico multielemento

- 15 Se preparó una solución acuosa disolviendo 80 g de sulfato de níquel, 16 g de sulfato de manganeso y 29,5 g de sulfato de cobalto en 1 l de agua desionizada. Los tres sulfatos metálicos se obtuvieron en Aladdin Industries Corporation, China. Se preparó una solución alcalina disolviendo 20,2 g de NaOH y 75,5 g de NH₄OH en 5 l de agua desionizada. El valor del pH de la solución alcalina se ajustó entonces a aproximadamente 11,7 mediante la adición de NaOH y NH₄OH. A un tanque de reacción de vidrio que contenía la solución alcalina en agitación se añadió la solución acuosa mediante una bomba de diafragma (obtenida en Cole-Parmer, EE.UU.) a una tasa de 1 ml/segundo para obtener una suspensión de partículas de hidróxido metálico multielemento (Ni-Mn-Co). El valor del pH se controló y se mantuvo por encima de 10 mediante la adición de NH₄OH.

Preparación de un precursor multielemento

- 25 Se preparó una solución de sales de metales disolviendo 20 g de sulfato de titanio (IV) (Ti(SO₄)₂), 9,8 g de sulfato de aluminio (Al₂(SO₄)₃) y 3,2 g de sulfato de lantano (La₂(SO₄)₃) en 1 l de agua desionizada. Los tres sulfatos metálicos se obtuvieron en Aladdin Industries Corporation, China. A la suspensión de partículas de hidróxido metálico multielemento se añadió lentamente la solución de las sales de los metales. Se obtuvo entonces un producto sólido que comprendía un precipitado de una mezcla de hidróxido de titanio, hidróxido de aluminio e hidróxido de lantano en la superficie de las partículas de hidróxido de Ni-Mn-Co. El producto sólido se filtró a partir de la suspensión y luego se secó con un secador de microondas (modelo n.º ZY-4HO, obtenido en Zhiya Industrial Microwave Equipment Co, Ltd., Guangdong, China) a 2,45 GHz para obtener 98 g de un precursor multielemento.

Preparación de un material de cátodo

- 35 El precursor multielemento se mezcló con 42,8 g de polvo de Li₂CO₃ (obtenido en Aladdin Industries Corporation, China) mediante molienda de bolas durante 1 hora para obtener una primera mezcla. La primera mezcla se dispersó en 500 ml de agua desionizada para formar una pasta. Se usó una sonda ultrasónica (NP2500 de Guangzhou Newpower Ultrasonic Electronic Equipment Co, Ltd., China) con una potencia de entrada de 200 W para homogeneizar la pasta durante aproximadamente 2,5 horas. A continuación, la pasta se secó con un secador de microondas de 2,45 GHz durante aproximadamente 15 minutos para obtener una mezcla sólida. La mezcla sólida se calcinó en un horno giratorio (modelo n.º KY-R-SJQ130, obtenido en Xianyang Institute of Ceramics Industry, Thermal Equipment Center, Shanxi, China) girando con una velocidad de aproximadamente 0,5 vueltas por segundo en una atmósfera fluyente que contenía aproximadamente 40-45 % de oxígeno a 750 °C durante aproximadamente 10 horas para obtener un producto calcinado, donde la temperatura del horno giratorio se aumentó de la temperatura ambiente a 750 °C a una tasa de calentamiento de 3 °C/minuto. El producto calcinado se enfrió después a temperatura ambiente a una tasa de 3 °C/minuto a 5 °C/minuto. Después de enfriarse, el producto calcinado se trituró con un molino de chorro (modelo n.º LNJ-6A, obtenido en Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd., Sichuan, China) durante aproximadamente 1 hora, seguido por el paso a través de un tamiz de malla 400 para obtener un material de cátodo de Li_{1,05}Ni_{0,61}Mn_{0,19}Co_{0,21}O₂ modificado con óxido metálico (Ti, Al, La) que tiene un tamaño promedio de partícula D50 de 14,5 µm, D10 de 6,8 µm, D90 de 19,6 µm y un área superficial específica de 0,45 m²/g obtenida por el método BET.

Mediciones electroquímicas

- 55 El rendimiento electroquímico del material de cátodo preparado por el método descrito en el Ejemplo 4 se sometió a ensayo en celdas de Li tipo botón CR2032 ensambladas en una caja de guantes llena de argón. Para fabricar el electrodo de trabajo, se preparó una pasta mezclando a fondo una solución de fluoruro de polivinilideno (PVDF) disuelto en N-metil-2-pirrolidona (NMP) con negro de carbón y material de cátodo. La pasta que consistía en un 94 % en peso de material de cátodo preparado por el método descrito en el Ejemplo 4, un 3 % en peso de negro de carbón y un 3 % en peso de fluoruro de polivinilideno se fundió en una lámina de aluminio como colector de corriente y se secó a 80 °C al vacío durante 5 horas. Después del secado, la lámina de aluminio recubierta se cortó en un electrodos en forma de disco para el ensamblaje de celdas tipo botón. Una lámina metálica de litio que tenía 500 µm de espesor sirvió como electrodo negativo. El electrolito era una solución de LiPF₆ (1 M) en una mezcla de carbonato de etileno (EC), etil metil carbonato (EMC) y dimetil carbonato (DMC) en una relación en volumen de 1:1:1.

Las celdas tipo botón se analizaron en un modo de corriente constante usando un equipo de ensayo de baterías multicanal (BTS-4008-5V10mA, obtenido en Neware Electronics Co. Ltd, China). Después de completar 1 ciclo a C/20, se cargaron y descargaron a una tasa de C/2. Las pruebas de funcionamiento cíclico de carga/descarga de las celdas se realizaron entre 2,0 y 4,6 V a una densidad de corriente de C/2 a 25 °C. La capacidad de descarga fue de 168,1 mAh/g. El resultado de la prueba de carga/descarga se muestra en la Figura 3d.

Ejemplo 5

10 Ensamblaje de baterías de iones de litio cargadas por completo tipo bolsa

Preparación de electrodos positivos

Se preparó una pasta de electrodos positivos mezclando 94 % en peso de material de cátodo preparado por el método descrito en el Ejemplo 1, 3 % en peso de negro de carbono (SuperP; Timcal Ltd, Bodio, Suiza) como agente conductor, y 3 % en peso de fluoruro de polivinilideno (PVDF; Solef® 5130, Solvay S.A., Bélgica) como aglutinante y, a continuación, dispersión en N-metil-2-pirrolidona (NMP; >99 % de pureza, Sigma-Aldrich, EE. UU.) para formar una pasta con un contenido sólido del 50 % en peso. A continuación, la pasta se extendió uniformemente sobre una lámina de aluminio como colector de corriente usando una estucadora de cuchilla rascadora (modelo n.º MSK-AFA-III, obtenida en Shenzhen KejingStar Technology Ltd., China) y se secó a 50 °C durante 12 horas para obtener una película de aluminio de cátodo.

Preparación de electrodos negativos

Se preparó una pasta de electrodos negativos mezclando 90 % en peso de carbono duro (HC; pureza del 99,5 %, Ruifute Technology Ltd., Shenzhen, Guangdong, China) con un 5 % en peso de fluoruro de polivinilideno (PVDF) como aglutinante y 5 % en peso de negro de carbón como agente conductor y luego dispersión en N-metil-2-pirrolidona para formar otra pasta con un contenido sólido del 50 % en peso. A continuación, la pasta se extendió uniformemente sobre una lámina de cobre como colector de corriente usando una estucadora de cuchilla y se secó a 50 °C durante 12 horas para obtener una película de cobre de ánodo.

Ensamblaje de baterías tipo bolsa

Después del secado, la película de cátodo resultante y la película de ánodo se usaron para preparar el cátodo y el ánodo, respectivamente, cortándolos en fragmentos de forma cuadrada con un tamaño de 6 cm x 8 cm. El electrolito era una solución de LiPF₆ (1 M) en una mezcla de carbonato de etileno (EC), etil metil carbonato (EMC) y dimetil carbonato (DMC) en una relación en volumen de 1:1:1. Las celdas tipo botón se ensamblaron en una atmósfera de argón de alta pureza con un contenido de humedad y oxígeno < 1 ppm. Después del llenado de los electrolitos, las celdas tipo bolsa se sellaron al vacío y luego se comprimieron mecánicamente usando una herramienta tipo punzón con forma circular convencional.

Mediciones electroquímicas

Capacidad nominal

Las celdas se sometieron a ensayo galvanostáticamente a una densidad de C/2 a 25 °C en un equipo de ensayo de baterías multicanal entre 2,0 V y 4,6 V vs. Li⁺/Li. La capacidad nominal para cada celda era de aproximadamente 5 Ah.

50 Rendimiento de la ciclabilidad

El rendimiento de la ciclabilidad de la celda tipo bolsa fabricada del material de cátodo preparado por el método descrito en el Ejemplo 1 se sometió a ensayo cargando y descargando a una tasa de corriente constante de 1C entre 3,0 V y 4,3 V. El resultado de la prueba de rendimiento de la ciclabilidad se muestra en la Figura 4. La retención de la capacidad después de 1000 ciclos fue de aproximadamente el 91 % del valor inicial. Esta excelente ciclabilidad se debe claramente a la estabilidad del material de cátodo modificado en la superficie preparado por el método descrito en el Ejemplo 1.

60 Prueba de penetración de clavos

Se efectuaron pruebas de seguridad en una celda tipo bolsa fabricada del material de cátodo preparado por el método descrito en el Ejemplo 1 y una celda de batería comercial (obtenida en Shandong Hengyu New Energy Co, Ltd., China) fabricada de un material de cátodo de óxido de metal multitransición (Ni, Mn, Co). Ambas celdas tenían la misma capacidad de 10 Ah y el tamaño de 160 mm (L) x 120 mm (W) x 10 mm (T) y estaban en un estado de carga superior al 95 %. La Figura 5 muestra los estados de ambas celdas después de la prueba de penetración de clavos, en la que (4) es la celda de batería de cátodo de óxido de metal multitransición de litio comercial; (5) es la celda tipo bolsa

5 fabricada del material de cátodo modificado en la superficie de la presente invención; (6) es un orificio perforado en la celda de batería (4); y (7) es un orificio perforado en la celda tipo bolsa (5). La prueba de penetración de clavos para la celda tipo bolsa fabricada del material de cátodo preparado por el método descrito en el Ejemplo 1 no mostró ninguna generación de humo o ignición, mientras que la celda de batería comercial sufrió una ignición inmediatamente después de la penetración de clavos. Por lo tanto, se logró un alto nivel de seguridad sin humo o ignición en la prueba de penetración de clavos para la celda fabricada del material de cátodo de la presente invención.

10 Aunque la invención se ha descrito con respecto a un número limitado de realizaciones, las características específicas de una realización no deben atribuirse a otras realizaciones de la invención. En algunas realizaciones, los métodos pueden incluir numerosas etapas no mencionadas en el presente documento. En otras realizaciones, los métodos no incluyen, o están sustancialmente exentos de, cualquier etapa no enumerada en el presente documento. Existen variaciones y modificaciones de las realizaciones descritas. Las reivindicaciones adjuntas pretenden cubrir todas esas modificaciones y variaciones que caen dentro del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método de preparación de un material de cátodo para una celda de batería de iones de litio, que comprende las etapas de:

- 5 1) disolver una sal de níquel, una sal de manganeso, y una sal de cobalto en agua desionizada para obtener una solución acuosa, en donde una relación molar de los elementos metálicos Ni a Mn a Co es de 1,2-7,2 a 1,5-3,1 a 1-2,2;
- 10 2) añadir la solución acuosa en una solución alcalina para formar una suspensión de partículas de hidróxido metálico multielemento;
- 3) añadir una solución de una sal de un metal en la suspensión para formar un producto sólido que comprenda un precipitado de un hidróxido del metal en la superficie de las partículas de hidróxido metálico multielemento;
- 4) secar la suspensión que contiene el producto sólido para obtener un precursor multielemento;
- 15 5) mezclar el precursor multielemento con una o más sales de litio para obtener una primera mezcla, en donde una relación molar del elemento metálico Li a una cantidad total de los elementos metálicos Ni, Mn, Co y del metal es de 1,02-1,2 a 1;
- 6) dispersar la primera mezcla en un disolvente acuoso para formar una pasta;
- 7) homogeneizar la pasta mediante un homogeneizador;
- 20 8) secar la pasta para obtener una mezcla sólida;
- 9) calcinar la mezcla sólida en una atmósfera con un contenido de oxígeno superior al 21 % a una temperatura de aproximadamente 600 °C a aproximadamente 900 °C durante un período de tiempo de aproximadamente 4 horas a aproximadamente 12 horas para obtener un producto calcinado; y
- 10) enfriar el producto calcinado a temperatura ambiente, triturar el producto calcinado, y aislar las partículas del producto calcinado que tienen un tamaño promedio de partícula D50 en el intervalo de aproximadamente 5 µm a aproximadamente 15 µm para obtener el material de cátodo;

en donde el material de cátodo comprende partículas de óxido compuesto multimetal de litio cubiertas con una película fina de un óxido del metal, en donde el óxido compuesto multimetal de litio está representado por $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$; y en donde z es de 0 a 0,2; x es de 0,35 a 0,8; y es de 0,1 a 0,45; y el metal es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Fe, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru y combinaciones de los mismos.

2. El método de la reivindicación 1, en donde una concentración molar total de los elementos metálicos en la solución acuosa es de aproximadamente 0,9 mol/l a aproximadamente 1,6 mol/l.

35 3. El método de la reivindicación 1, en donde la solución alcalina comprende una base seleccionada del grupo que consiste en LiOH, NaOH, KOH, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 , $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ y combinaciones de los mismos.

40 4. El método de la reivindicación 1, en donde un valor de pH en la etapa 2) se mantiene en un intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 12 mediante la adición de la solución alcalina y la solución se agita durante un período de tiempo de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 2 horas.

45 5. El método de la reivindicación 1, en donde la sal de níquel, la sal de manganeso, la sal de cobalto y la sal del metal comprenden un anión seleccionado del grupo que consiste en sulfato, nitrato, acetato, cloruro y combinaciones de los mismos.

50 6. El método de la reivindicación 1, en donde una concentración molar en la solución de la sal del metal es de aproximadamente 0,1 mol/l a aproximadamente 0,5 mol/l y la solución se agita durante un período de tiempo de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 2 horas.

7. El método de la reivindicación 1, en donde el proceso de secado en la etapa 4) se realiza mediante un secador de pulverización.

55 8. El método de la reivindicación 1, en donde el producto sólido se separa de la suspensión antes del secado y el producto sólido se seca mediante un secador de microondas o un secador al vacío de microondas.

9. El método de la reivindicación 1, en donde la sal de litio es LiOH, Li_2CO_3 , LiF o una combinación de los mismos.

60 10. El método de la reivindicación 1, en donde el disolvente acuoso para dispersar la primera mezcla es agua, etanol, isopropanol, butanol o una combinación de los mismos.

65 11. El método de la reivindicación 1, en donde el homogeneizador es una mezcladora, un molino, un equipo de ultrasonidos, un homogeneizador de rotor-estator, o un homogeneizador de alta presión y la pasta se homogeneiza durante un período de tiempo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 10 horas, o un período de tiempo de aproximadamente 2 horas a aproximadamente 4 horas.

12. El método de la reivindicación 1, en donde el proceso de secado en la etapa 8) se realiza mediante un secador al vacío de doble cono, un secador de microondas o un secador al vacío de microondas.
13. El método de la reivindicación 1, en donde la mezcla sólida tiene un tamaño promedio de partícula D50 en el intervalo de aproximadamente 1 μm a aproximadamente 10 μm .
14. El método de la reivindicación 1, en donde la etapa de aislamiento se realiza pasando a través de un tamiz de malla que tiene un intervalo de aproximadamente 200 a aproximadamente 400.
- 10 15. El método de la reivindicación 1, en donde la película fina del óxido del metal cubierto en la superficie de las partículas de óxido compuesto multimetal de litio tiene un espesor de aproximadamente 500 nm a aproximadamente 1 μm .

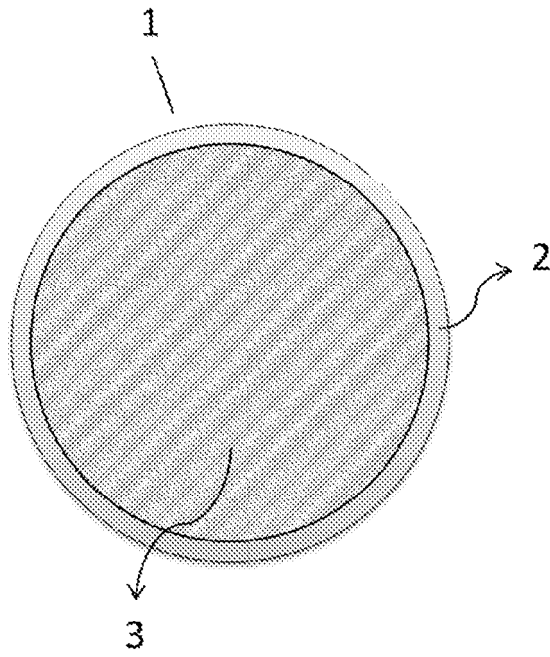


Figura 1

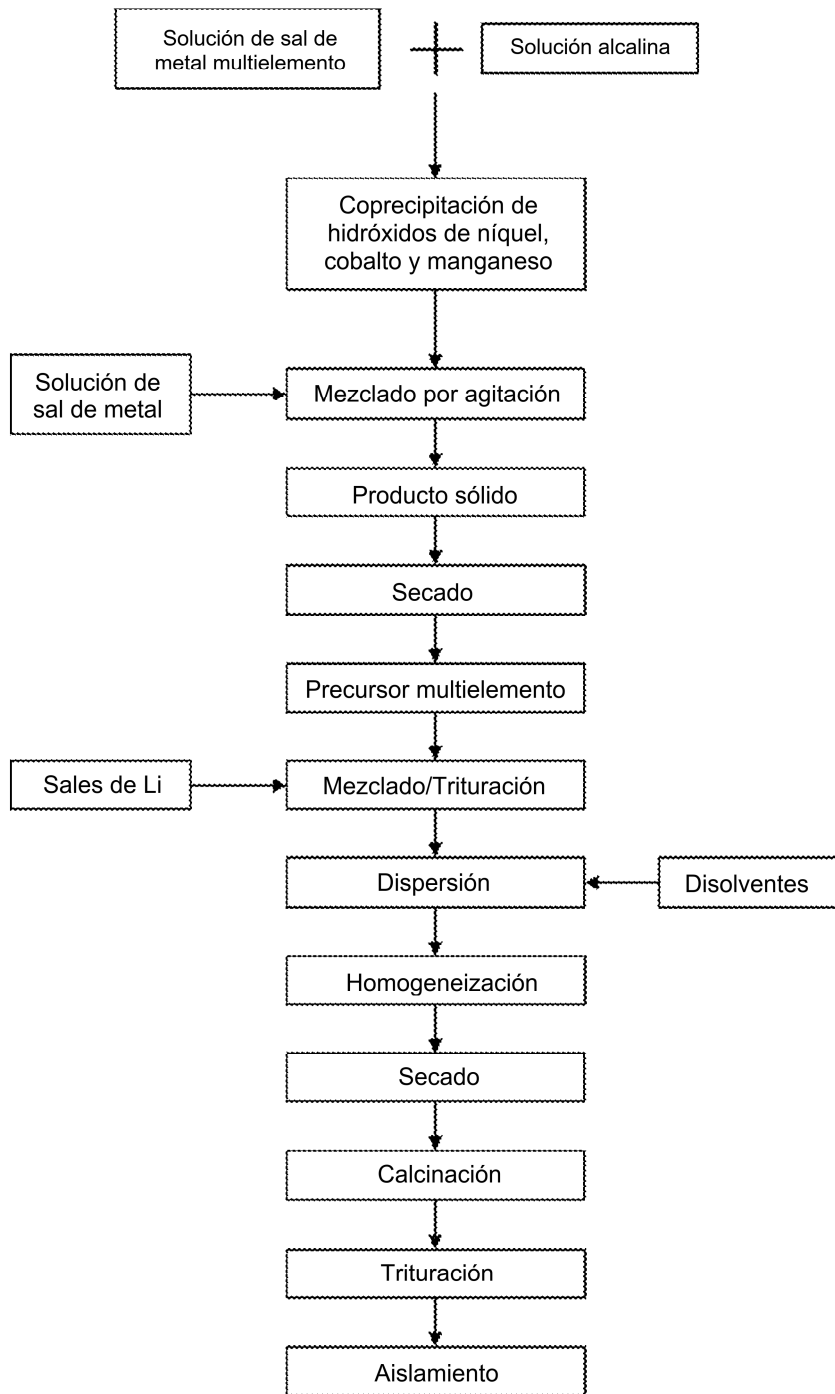


Figura 2

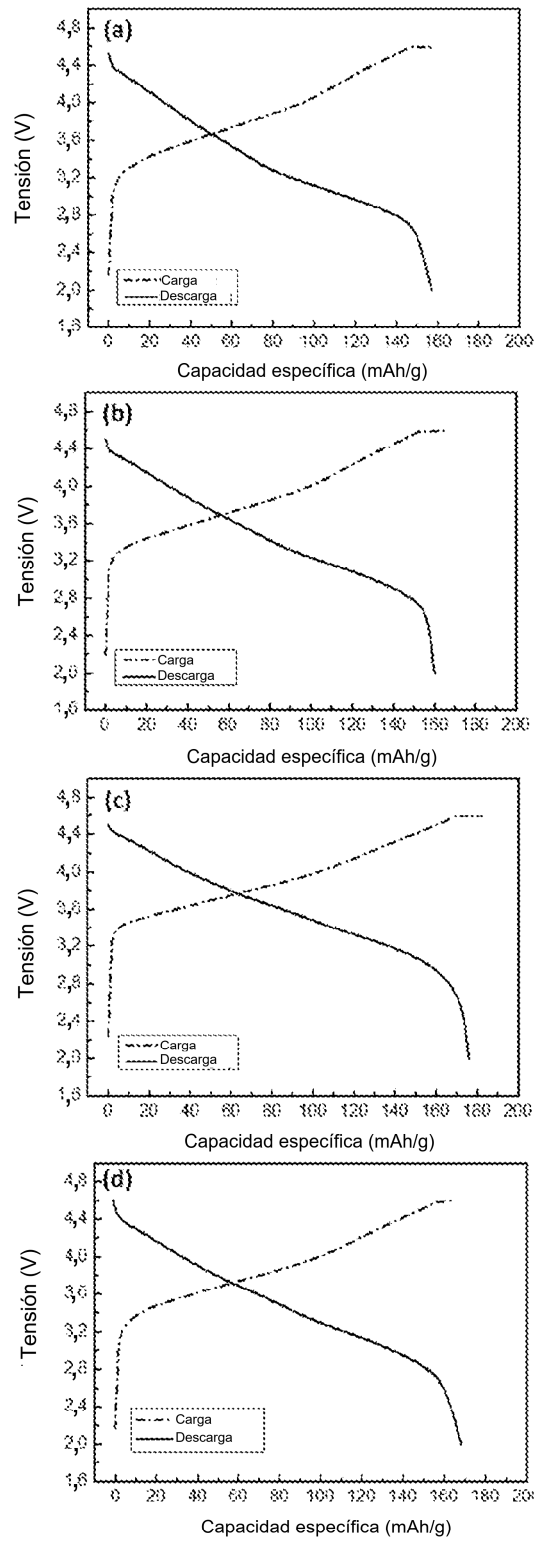


Figura 3

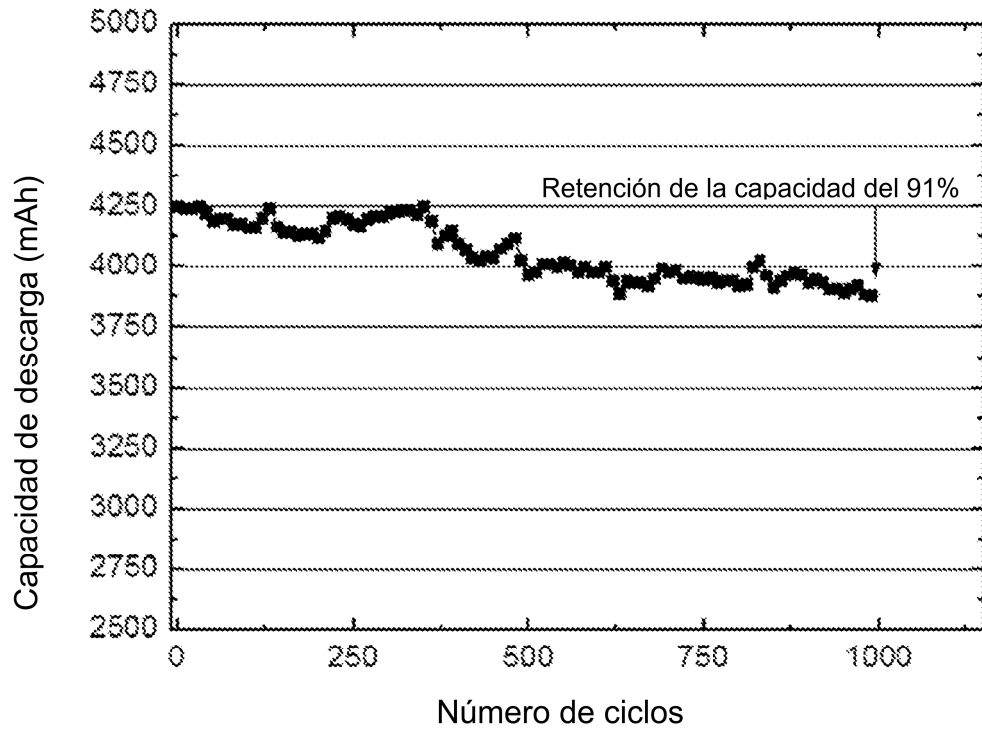


Figura 4

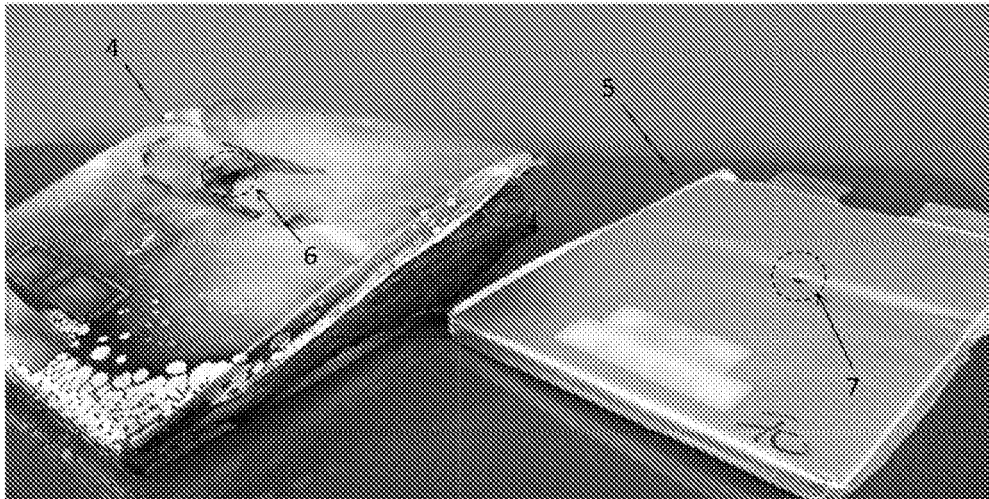


Figura 5