

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 249**

51 Int. Cl.:

**C01G 1/02** (2006.01)

**C01G 53/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2010** **E 10167350 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2013** **EP 2399867**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de óxidos mixtos con contenido en litio**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.12.2013**

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)**  
**Rellinghauser Strasse 1-11**  
**45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

**KATUSIC, STIPAN, PROF. y**  
**KRESS, PETER**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 435 249 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de óxidos mixtos con contenido en litio

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de óxidos mixtos con contenido en litio mediante un procedimiento de pirolisis por pulverización.

En el documento EP-A-814524 se da a conocer un procedimiento de pirolisis por pulverización para la preparación de un óxido mixto de litio-manganeso, en el cual sales de litio y manganeso, disueltas en una mezcla de agua/alcohol, se pulverizan, el aerosol resultante se piroliza por medio de un calentamiento externo a 400 hasta 900°C en presencia de oxígeno, y el producto de reacción obtenido se trata térmicamente a continuación con el fin de obtener un óxido mixto de litio-manganeso que presenta un diámetro medio de partículas entre 1 y 5 µm y una superficie específica entre 2 y 10 m<sup>2</sup>/g. En el documento EP-A-824087 se da a conocer un procedimiento análogo para la preparación de óxidos mixtos de litio-níquel o bien óxidos mixtos de litio-cobalto. En el documento EP-A-876997 se da a conocer adicionalmente que para la preparación de estos óxidos mixtos se emplean compuestos tales como peróxido de hidrógeno o ácido nítrico que durante la pirolisis proporcionan oxígeno.

Como desventajoso en los procedimientos dados a conocer en los documentos EP-A-814524, EP-A-824087 y EP-A-876997 es la termoforesis que se observa en muchos procesos a alta temperatura, bajo la formación de una capa en la pared que reduce la energía incorporada.

Taniguchi et al. (Journal of Power Sources 109 (2002) 333-339) dan a conocer un procedimiento de pirolisis por pulverización para la preparación de un óxido mixto de litio de la composición LiM<sub>1/6</sub>Mn<sub>11/6</sub>O<sub>4</sub> (M = Mn, Co, Al y Ni), en el que se emplea un nebulizador por ultrasonidos para la atomización de una disolución de los nitratos en agua, 0,45 mol/l. La temperatura se habilita mediante un reactor caldeado eléctricamente. Un nebulizador por ultrasonidos se emplea asimismo por Ogihara et al. (Transactions of the Materials Research Society of Japan 32 (2007) 717-720) en la pirolisis por pulverización para la preparación de Li[Ni<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>]O<sub>2</sub>.

La preparación del óxido mixto mencionado en último lugar a través de la pirolisis por pulverización se describe también por Kang et al. (Ceramics International 33 (2007) 1093-1098).

En este caso, se emplean disoluciones de los nitratos o bien acetatos de níquel, cobalto y manganeso, así como carbonatos de litio. Según un procedimiento similar, Kang et al. (Journal of Power Sources 178 (2008) 387-392) describen la preparación de LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,15</sub>Mn<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>.

Pratsinis et al. (Materials Chemistry and Physics 101 (2007) 372-378) describen un procedimiento de pirolisis por pulverización para la preparación de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> y LiFe<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. En este caso, se emplean t-butóxido de litio y acetilacetato de manganeso o bien 2-etilhexanoato de manganeso, t-butóxido de litio e isopropóxido de titanio y t-butóxido de litio y naftenato de hierro. Un procedimiento similar lo describen Pratsinis et al. en Journal of Power Sources 189 (2009) 149-154, en el que los acetilacetatos de litio y manganeso se disuelven en una mezcla de disolventes a base de ácido 2-etilhexanoico y acetonitrilo.

El documento WO 2005/105673 da a conocer un procedimiento para la preparación de polvos de óxidos mixtos de metales agregados e impurificados con metales nobles. El documento GB 2421031 da a conocer la preparación de polvos de óxidos ultrafinos de metales, de óxidos de metales y de óxidos de metales complejos mediante pirolisis por pulverización.

Los inconvenientes de los procedimientos de pirolisis por pulverización dados a conocer en la bibliografía Journal son sus bajos rendimientos, de modo que no es rentable una reacción a gran escala técnica. Además, estas disposiciones no se adecúan para elevar los procesos a rendimientos mayores. La misión técnica de la presente invención consistía, por lo tanto, en habilitar un procedimiento que no presentara los inconvenientes de los procedimientos de pirolisis por pulverización mencionados en el estado conocido de la técnica.

Objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de un polvo de óxido mixto con contenido en litio, en el que

- a) una corriente de una disolución que contiene en cada caso al menos un compuesto de litio y al menos un compuesto de metal de uno o varios componentes de óxidos mixtos en la relación estequiométrica necesaria, se pulveriza mediante un gas de pulverización para formar un aerosol el cual presenta un tamaño medio de gotas menor que 100 µm,
- b) el aerosol se hace reaccionar en un espacio de reacción con una llama que se obtiene a partir de una

mezcla de gas combustible y aire, siendo suficiente la cantidad total de oxígeno al menos para la reacción completa del gas combustible y de los compuestos de metales,

- c) se enfría la corriente de reacción, y
- d) a continuación, el producto sólido se separa de la corriente de reacción.

5 El procedimiento de acuerdo con la invención se adecúa, en particular, para la preparación de óxidos mixtos con una superficie según BET de 0,05 a 100 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 1 a 20 m<sup>2</sup>/g. La superficie según BET se determina mediante la norma DIN ISO 9277.

10 En una forma de realización particular de la invención, el producto sólido puede ser tratado térmicamente, después de la separación de la corriente de reacción, a temperaturas de 500 a 1200°C, preferiblemente de 800 a 1100°C, de manera particularmente preferida de 900 a 1050°C, a lo largo de un espacio de tiempo de 2 a 36 horas.

15 Gases combustibles adecuados pueden ser hidrógeno, metano, etano, propano, butano y sus mezclas. Preferiblemente, se emplea hidrógeno. Los gases combustibles pueden añadirse a la llama en uno o varios puntos. La cantidad de oxígeno se ha de elegir en el caso del procedimiento de acuerdo con la invención de modo que sea suficiente al menos para la reacción completa del gas combustible y de los compuestos de metales. Por normal general, es ventajoso emplear un exceso de oxígeno. Este exceso se expresa convenientemente como la relación de oxígeno presente/oxígeno necesario para la combustión del gas combustible y se designa como Lambda. Lambda asciende preferiblemente a 1,8 hasta 4,0.

20 En una forma de realización particular, la suma de las concentraciones de los compuestos de litio y de metales en la disolución es de al menos 10% en peso, preferiblemente de 10 a 20% en peso, de manera particularmente preferida de 12 a 18% en peso, calculada en cada caso como óxido de metal.

25 En otra forma de realización particular, la relación de corriente másica de la disolución/corriente en volumen del gas de pulverización, en g de disolución/Nm<sup>3</sup> de gas de pulverización, asciende al menos a 500, preferiblemente a 500 hasta 3000, de manera particularmente preferida a 600 hasta 1000.

30 En otra forma de realización particular, la cantidad de compuestos de metales, aire, gas combustible y aire de pulverización se elige de manera que se cumple que  $0,001 \leq \text{kg de óxido mixto/Nm}^3 \text{ de gas} \leq 0,05$ , preferiblemente  $0,05 \leq \text{kg de óxido mixto/Nm}^3 \text{ de gas} \leq 0,02$ , refiriéndose el gas a la suma de aire, gas combustible y aire de pulverización.

35 En otra forma de realización particular, se parte de una velocidad de salida media del aerosol al espacio de reacción, preferiblemente de al menos 50 ms<sup>-1</sup>, de manera particularmente preferida de 100 a 300 ms<sup>-1</sup> y/o una velocidad media baja de la mezcla de reacción en el espacio de reacción, preferiblemente de 0,1 ms<sup>-1</sup> a 10 ms<sup>-1</sup>, de manera particularmente preferida de 1 a 5 ms<sup>-1</sup>.

40 En el caso de los polvos de óxidos mixtos de la presente invención se trata de aquellos que presentan litio como un componente y uno o varios, preferiblemente 1 a 5, de manera particularmente preferida 2 a 4 de otros metales como componente del óxido mixto.

45 Las proporciones de los componentes no están en este caso limitadas. Por norma general, las proporciones en las sustancias de partida se eligen de manera que la proporción de litio en el óxido mixto ascienda a 1 hasta 20% en peso, preferiblemente a 3 hasta 6% en peso.

50 Las sustancias de partida se emplean preferiblemente con una pureza de al menos 98% en peso, de manera particularmente preferida de al menos 99% en peso y de manera muy particularmente preferida de al menos 99,5% en peso.

55 Para la presente invención es esencial que los compuestos de litio y de metales estén presentes en una disolución. Con el fin de alcanzar la solubilidad y con el fin de conseguir una viscosidad adecuada para la pulverización de la disolución, ésta se puede calentar. En principio, se pueden emplear todos los compuestos de metales solubles que sean oxidables. En este caso, se puede tratar de compuestos de metales inorgánicos tales como nitratos, cloruros, bromuros, o compuestos de metales orgánicos tales como alcóxidos o carboxilatos de compuestos de metales inorgánicos y/u orgánicos. En calidad de alcóxidos pueden emplearse preferiblemente etilatos, n-propilatos, iso-propilatos, n-butilatos y/o terc.-butilatos. En calidad de carboxilatos pueden emplearse los compuestos que se basan en el ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido hexanoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido octanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido valerianoico, ácido caprílico

60

y/o ácido láurico. De manera particularmente ventajosa, pueden emplearse hexanoatos de 2-etilo o lauratos. La disolución puede contener uno o varios compuestos de metales inorgánicos, uno o varios compuestos de metales orgánicos o mezclas de compuestos de metales inorgánicos y orgánicos.

5 En el caso de los disolventes, éstos se pueden elegir preferiblemente del grupo que consiste en agua, alcanos C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub>, ácidos alcano C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>-carboxílicos y/o alcoholes C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>. De manera particularmente preferida puede emplearse agua o una mezcla a base de agua y un disolvente orgánico.

10 En calidad de disolventes orgánicos o bien como componente de mezclas de disolventes orgánicos pueden emplearse preferiblemente alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol o terc.-butanol, dioles tales como etanodiol, pentanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, ácidos carboxílicos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido butanoico, ácido hexanoico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido octanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido valerianoico, ácido caprílico, ácido láurico. Además, pueden emplearse benceno, tolueno, nafta y/o bencina.

15 Como compuestos de litio pueden emplearse preferiblemente nitrato de litio y/o uno o varios carboxilatos de litio tales como acetato de litio o etilhexanoato de litio.

20 Como otros compuestos de metales se prefieren particularmente aquellos cuyos metales se elijan del grupo consistente en Ag, Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pd, Rh, Ru, Sc, Sn, Ti, V, Y y Zn. Se prefieren particularmente compuestos de metales con Co, Cr, Fe, Mn, Ni, Sn, Ti, V e Y. De manera particularmente ventajosa pueden emplearse uno o varios compuestos de metales de Ni y Co o uno o varios compuestos de metales de Ni, Co y Mn.

25 Los polvos de óxidos mixtos preparados según el procedimiento de acuerdo con la invención se adecúan en particular como componente de baterías secundarias.

### Ejemplos

30 Analítica:

El valor d<sub>50</sub> resulta de la curva de distribución de paso sumatoria de la distribución por tamaños mediada en volumen. Ésta se determina de manera habitual mediante métodos de difracción por láser. En el marco de la presente invención se emplea para ello un aparato Cilas 1064 de la razón social Cilas. Por un valor d<sub>50</sub> se entiende que el 50% de las partículas de los óxidos mixtos A se encuentra dentro del intervalo de tamaños indicado. Por un valor d<sub>90</sub> se entiende que el 90% de las partículas de los óxidos mixtos A se encuentran dentro del intervalo de tamaños indicado. Por un valor d<sub>99</sub> se entiende que el 99% de las partículas de los óxidos mixtos A se encuentran dentro del intervalo de tamaños indicado.

40 Disoluciones empleadas: para los Ejemplos 1 a 6 se prepara en cada caso una disolución que contiene las sales mencionadas en la Tabla 1 con agua o bien ácido 2-etilhexanoico (2-EHA) como disolvente.

45 A partir de la disolución y mediante aire de pulverización y una boquilla se genera un aerosol el cual es pulverizado en un espacio de reacción. Aquí arde una llama de gas detonante a base de hidrógeno y aire en la que se hace reaccionar el aerosol. Después del enfriamiento, el polvo de óxido mixto se separa en un filtro de sustancias gaseosas y se trata térmicamente en una estufa a lo largo de un determinado espacio de tiempo. La Tabla 1 cita todos los parámetros relevantes para la preparación de los polvos de óxidos mixtos así como importantes propiedades materiales de los polvos obtenidos.

50 El procedimiento de acuerdo con la invención permite elevados rendimientos, siendo posible sin problemas un aumento en la escala. Los productos obtenidos muestran una elevada pureza, y la composición de los óxidos mixtos puede variarse arbitrariamente. Si se desea, se pueden preparar óxidos mixtos con una distribución del tamaño de partículas estable (bidomal o trimodal). Productos de este tipo pueden presentar buenas propiedades de sinterización.

**Tabla 1: Sustancias de partida y parámetros de la reacción; propiedades materiales de los polvos**

Ejemplo		1	2	3	4	5	6
Acetato de litio	% en peso	1,08	1,15	1,21	-	-	-
Octoato de litio	% en peso	-	-	-	4,68	17,82	20,10
Acetato de níquel (II)	% en peso	3,03	-	-	-	-	-
Nitrato de níquel (II)	% en peso	-	3,20	4,02	-	-	-
Octoato de níquel (II)	% en peso	-	-	-	6,94	-	-
Acetato de manganeso (II)	% en peso	2,84	-	-	-	-	-
Nitrato de manganeso (II)	% en peso	-	2,99	2,89	-	--	-
Octoato de manganeso (II)	% en peso	-	-	-	6,47	-	-
Acetato de cobalto (II)	% en peso	3,04	-	-	-	-	-
Nitrato de cobalto (II)	% en peso	-	3,21	2,17	-	-	-
Octoato de cobalto (II)	% en peso	-	-	-	7,75	40,98	-
n-butóxido de titanio	% en peso	-	-	-	-	-	53,48
Disolvente		H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	2-EHA	2-EHA	2-EHA
Σ MeX <sup>1)</sup>	% en peso	14,47	15,18	14,91	10,71	11,63	14,90
m' LSG <sup>2)</sup>	g/h	2500	2000	1800	2000	1200	1200
m' ZSL <sup>3)</sup>	Nm <sup>3</sup> /h	1,0	2,5	2,5	2,0	4,0 <sup>13)</sup>	3,5 <sup>13)</sup>
m' LSG / m' ZSL	g/Nm <sup>3</sup>	2500	800	720	1000	300	343
v <sub>1</sub> <sup>4)</sup>	m/s	88,4	221,0	221,0	176,8	353,6	309,4
d <sub>90</sub> <sup>5)</sup>	µm	87	92	93	96	68	71
Hidrógeno	Nm <sup>3</sup> /h	4,6	5,5	5,5	8	5	5,5
Aire	Nm <sup>3</sup> /h	26	25	25	28	30	21
Rendimiento <sup>6)</sup>	Kg/Nm <sup>3</sup>	0,0114	0,0092	0,0081	0,0056	0,0040	0,0067
Lambda		2,37	1,87	1,87	1,47	2,52	1,41
v <sub>2</sub> <sup>7)</sup>	m/s	2,44	2,44	2,42	2,46	2,44	2,44
t <sub>2</sub> <sup>8)</sup>	s	1,23	1,23	1,24	1,22	1,23	1,23
T <sub>Fl1</sub> <sup>9)</sup> / T <sub>Fl2</sub> <sup>10)</sup>	°C	826/571	874/602	896/632	1005/751	863/906	881/953
T <sub>estufa</sub>	°C	1050	925	950	1020	-	-
t <sub>atemperamiento</sub>	h	20	4	4	12	-	-
Proporciones							
Li	% en peso	3,75	3,92	4,25	5,84	10,54	11,01
Ni		33,09	33,16	42,97	31,35	-	-
Mn		29,71	29,62	29,62	27,68	-	-
Co		33,44	33,30	23,16	35,13	89,46	-
Ti		-	-	-	-	-	88,99
Superficie según BET <sup>11)</sup>	m <sup>2</sup> /g	8,0/0,1	5,3/0,1	8,0/0,1	16,0/7	15/-	13/-
Distribución de partículas <sup>12)</sup>	µm/%	trimodal	bimodal	trimodal	n.d.	n.d.	n.d.
Máx <sub>1</sub> / proporción		0,7/22,7	1,9/48,8	0,8/23,0			
Máx <sub>2</sub> / proporción		1,8/30,0	8,0/51,2	1,9/30,8			
Máx <sub>3</sub> / proporción		7,0/47,3	-/-	7,5/46,2			

1) en forma de óxidos; 2) corriente másico de disolución; 3) corriente en volumen de aire de pulverización; 4) v<sub>1</sub> = velocidad de salida media del aerosol en el espacio de reacción; 5) valor d<sub>90</sub> de las gotas en la generación del aerosol 3; 6) kg de óxido mixto/Nm<sup>3</sup> de gas; 7) v<sub>2</sub> = velocidad media en el reactor; 8) t<sub>2</sub> = tiempo de permanencia medio en el reactor; 9) T<sub>Fl1</sub> = temperatura de la llama a 50 cm de la boca de la llama; 10) T<sub>Fl2</sub> = a 200 cm de la boca de la llama; 11) en cada caso antes/después del atemperamiento; 12) antes del atemperamiento; 13) N<sub>2</sub> en lugar de aire

5

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de un polvo de óxido mixto con contenido en litio, en el que
- 5 a) una corriente de una disolución que contiene en cada caso al menos un compuesto de litio y al menos un compuesto de metal de uno o varios componentes de óxidos mixtos en la relación estequiométrica necesaria, se pulveriza mediante un gas de pulverización para formar un aerosol el cual presenta un tamaño medio de gotas menor que 100  $\mu\text{m}$ ,
- b) el aerosol se hace reaccionar en un espacio de reacción con una llama que se obtiene a partir de una mezcla de gas combustible y aire, siendo suficiente la cantidad total de oxígeno al menos para la reacción completa del gas combustible y de los compuestos de metales,
- 10 c) se enfría la corriente de reacción, y
- d) a continuación, el producto sólido se separa de la corriente de reacción.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que el producto sólido es tratado térmicamente, después de la separación de la corriente de reacción, a temperaturas de 500 a 1200°C a lo largo de un espacio de tiempo de 2 a 36 horas.
- 15 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el gas combustible se añade a la llama en varios puntos.
- 20 4.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que  $\lambda$ , definida como la relación de oxígeno presente del aire empleado/oxígeno necesario para la combustión del gas combustible asciende a 1,8 hasta 4,0.
- 25 5.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que la suma de las concentraciones de los compuestos de litio y de metales en la disolución es de al menos 10% en peso.
- 6.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la relación de corriente másica de la disolución/corriente en volumen del gas de pulverización en g de disolución/ $\text{Nm}^3$  de gas de pulverización, es de al menos 500.
- 30 7.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la cantidad de compuestos de metales, aire, gas combustible y aire de pulverización se elige de manera que se cumple que  $0,001 \leq \text{kg de óxido mixto}/\text{Nm}^3$  de gas  $\leq 0,05$ , refiriéndose el gas a la suma de las corrientes en volumen de aire, gas combustible y aire de pulverización.
- 35 8.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la velocidad de salida media del aerosol al espacio de reacción es de al menos  $50 \text{ ms}^{-1}$ , y la velocidad media de la mezcla de reacción en el espacio de reacción es de  $0,1 \text{ ms}^{-1}$  a  $10 \text{ ms}^{-1}$ .
- 40 9.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se emplean compuestos de metales inorgánicos y/u orgánicos.
- 10.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que el disolvente se elige del grupo consistente en agua, alcanos  $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ , ácidos alcano  $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ -carboxílicos y/o alcoholes  $\text{C}_1\text{-C}_{15}$ .
- 45 11.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que como compuesto de litio se emplea nitrato de litio o un carboxilato de litio.
- 50 12.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado por que en cada caso se emplean uno o varios compuestos de metales elegidos del grupo de compuestos de Ag, Al, B, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Pd, Rh, Ru, Sc, Sn, Ti, V, Y y Zn.
- 13.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que como compuesto de metal se emplean en cada caso uno o varios compuestos de Ni y Co.
- 55 14.- Procedimiento según las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado por que como compuesto de metal se emplean en cada caso uno o varios compuestos de Ni, Co y Mn.