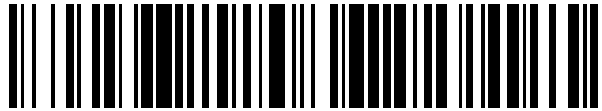


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 485 665**

51 Int. Cl.:

H01M 4/32 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/30 (2006.01)
C01G 51/00 (2006.01)
C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.08.2009 E 09786173 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.05.2014 EP 2340233**

54 Título: **Óxido litiado para electrodo positivo de acumulador alcalino**

30 Prioridad:

29.08.2008 FR 0804757

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

14.08.2014

73 Titular/es:

**SAFT GROUPE S.A. (100.0%)
12, rue Sadi Carnot
93170 Bagnolet, FR**

72 Inventor/es:

**BERNARD, PATRICK;
NAJEAN, RÉMI y
GOUBAULT, LIONEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 485 665 T3

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

DESCRIPCIÓN

Óxido litiado para electrodo positivo de acumulador alcalino

Campo de la técnica

5 La invención se refiere al campo técnico de los generadores electroquímicos secundarios (acumuladores) de electrolito alcalino, en particular a los acumuladores níquel-cadmio (NiCd) o níquel-hidruro metal (NiMH).

Estado de la técnica

Los electrodos no sinterizados de níquel utilizados como electrodo positivo en los acumuladores de electrolito alcalino ofrecen una densidad de energía más alta que los electrodos sinterizados de níquel. También son más fáciles de fabricar.

10 Un electrodo de níquel no sinterizado comprende normalmente un soporte que sirve de colector de corriente en el que se unta una pasta que contiene una materia electroquímicamente activa también llamada materia activa, un aglutinante, y frecuentemente un material conductor. Una vez depositada la pasta sobre o en el soporte, el conjunto se comprime y se seca para obtener un electrodo de densidad y de espesor deseado.

15 El soporte colector de corriente de un electrodo no sinterizado puede ser tridimensional. Un soporte tridimensional típico consiste por ejemplo en una espuma de níquel. El soporte colector también puede ser bidimensional. Se puede citar como soporte bidimensional, una placa de metal, una hoja de metal perforado o el metal desplegado.

20 La materia activa del electrodo de níquel está constituida por un hidróxido a base de níquel. El hidróxido de níquel es un compuesto poco conductor que necesita la adición en el electrodo de un material que permita una buena percolación eléctrica. Por lo tanto, la pasta contiene generalmente un material conductor que puede ser por ejemplo un compuesto de cobalto tal como el cobalto metálico Co, un hidróxido de cobalto $\text{Co}(\text{OH})_2$, o un óxido de cobalto CoO .

25 Durante la primera carga del acumulador alcalino, los compuestos de cobalto se oxidan en oxihidróxido de cobalto CoOOH en el que el cobalto alcanza el grado de oxidación superior o igual a 3. Este oxihidróxido de cobalto es estable en el campo normal de funcionamiento del electrodo positivo de níquel e insoluble en el electrolito alcalino. Sin embargo, para un almacenamiento prolongado, es decir, cuya duración supere algunos meses, la tensión del acumulador alcalino tiende a 0 V. En estas condiciones, el oxihidróxido de cobalto ya no es estable y se reduce lentamente. El cobalto alcanza el grado de oxidación +2,66 en Co_3O_4 , y después alcanza un grado de oxidación +2 en $\text{Co}(\text{OH})_2$. Ahora bien, el hidróxido de cobalto $\text{Co}(\text{OH})_2$ es un compuesto muy soluble en el electrolito alcalino. Por consiguiente, se observa una pérdida de capacidad del acumulador alcalino debida a la disolución parcial de la red de percolación del electrodo no sinterizado. El Resultado es una pérdida irreversible de capacidad del acumulador que puede superar el 15 %. Esta pérdida irreversible se produce con cualquier compuesto de cobalto introducido en la pasta.

35 En la solicitud de la patente europea EP-A-0866510, se propone utilizar un compuesto de cobalto conductor altamente litiado de tipo Li_xCoO_2 con x comprendido entre 0,2 y 0,9. El procedimiento de síntesis se descompone en dos etapas. En la primera etapa se oxida un polvo de hidróxido de cobalto $\text{Co}(\text{OH})_2$ en aire a 120 °C durante 48 h para formar un compuesto de tipo oxihidróxido de cobalto. Después, el oxihidróxido se suspende a 80 °C durante 90 h en una solución de hidróxido de litio a 50 g/l en una proporción másica de 10 a 1 con respecto al cobalto. Se indica que la utilización del compuesto Li_xCoO_2 permite mejorar la recarga del acumulador después de que este haya sido almacenado durante 14 días a 65 °C en un estado de descarga completa. Ningún dato de vida útil se describe en esta patente.

40 En la publicación Journal of The Electrochemical Society, 152(6) A1248-A1264 (2005), se indica que un compuesto de tipo Li_xCoO_2 es un buen conductor electrónico y que puede ser utilizado como aditivo en el electrodo positivo de un acumulador alcalino para reducir la pérdida de capacidad del acumulador cuando su tensión disminuye. Los resultados del test del acumulador en ciclaje están limitados a 14 ciclos. El compuesto de tipo Li_xCoO_2 sintetizado de acuerdo con el siguiente modo: se suspende un polvo de hidróxido de cobalto en una solución de hidróxido de litio a una temperatura comprendida entre 70 y 95 °C, durante un tiempo comprendido entre 3 h y 48 h.

45 En la solicitud de la patente EP-A-1 022 793, se propone utilizar un óxido litiado de níquel y cobalto $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ con x comprendido entre 0,1 y 1, e y comprendido entre 0,02 y 0,9 y cuya estabilidad ha mejorado considerablemente con respecto a los compuestos anteriores. La utilización de un compuesto de este tipo en el electrodo resuelve el problema técnico ligado a las pérdidas de capacidad de almacenamiento. Sin embargo, la adición de un compuesto de este tipo en el electrodo positivo reduce considerablemente la vida útil del acumulador. En este documento, el compuesto de tipo $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ se fabrica de acuerdo con el siguiente procedimiento: se oxida un polvo de hidróxido mixto de níquel y cobalto en oxihidróxido mixto de níquel y cobalto mediante una solución de NaOCl durante 2h a 20 °C. Después, se suspende el oxihidróxido mixto de níquel y cobalto en una solución de hidróxido de litio LiOH a 90 °C durante 72 h.

Por lo tanto, se busca un acumulador alcalino que presente una vida útil mejorada en ciclaje y una pérdida de capacidad de almacenamiento pequeña.

5 El artículo "A new solution combustion route to synthesize LiCoO_2 and LiMn_2O_4 " publicado en Journal of Power Sources 111 (2002) 232-238 describe un método de síntesis nuevo de materiales para cátodos de litio, en particular LiCoO_2 y LiMn_2O_4 , a partir de los compuestos nitratos correspondientes, utilizando el almidón como asistente de combustión.

10 El artículo "Low-temperature preparation of ultrafine LiCoO_2 powders by the sol-gel method" publicado en Journal of Materials Science 32 (1997) 3177-3182 describe un procedimiento de preparación de un polvo de LiCoO_2 a baja temperatura mediante el método sol-gel a partir de nitratos metálicos utilizando el ácido maleico como agente quelante.

El artículo "Synthesis of ultrafine LiCoO_2 powders by the sol-gel method" publicado en Journal of Materials Science 31 (1996) 3617-3621 describe un procedimiento de preparación de un polvo de LiCoO_2 a baja temperatura mediante el método sol-gel a partir de nitratos metálicos utilizando el ácido poliacrílico como agente quelante.

15 El documento US 2004/0175618 describe un acumulador de litio que comprende un electrodo positivo que comprende partículas de un óxido litiado de metales de transición en forma de partículas secundarias que tienen una longitud de 5 a 15 micrómetros, formadas por un agregado de partículas primarias de tamaños comprendidos entre 0,1 y 1 micrómetros. Este compuesto se obtiene mediante calcinación en aire o en oxígeno de una mezcla que comprende un compuesto de cobalto y un material litiado.

20 El documento US 2004/0091778 describe un acumulador de litio que comprende un electrodo positivo que comprende partículas de óxido litiado de metales de transición de fórmula general $\text{LiNi}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_2$ con $0,1 \leq x \leq 0,35$ y $0,03 \leq y \leq 0,2$ y M se selecciona entre Al, Ti y Sn. Este compuesto se obtiene calentando un hidróxido de níquel para obtener un óxido de níquel que a continuación se hace reaccionar con un compuesto de litio a alta temperatura.

25 Los documentos JP 2008-103308 y JP 2005-123180 describen polvos de compuesto de óxido de litio-níquel manganeso-cobalto utilizados como materia activa para un electrodo positivo de un acumulador de litio. Estos compuestos se obtienen mediante pulverización en seco de una suspensión que contiene los ingredientes de base seguida de la calcinación del producto resultante en atmósfera de oxígeno.

30 El documento EP-A-1 927 581 describe un acumulador de litio que comprende un electrodo positivo que comprende partículas de un óxido litiado de fórmula general $\text{Li}_{1+x}(\text{Mn}_{1-n-m}\text{Ni}_m\text{Ti}_n)_{1-x}\text{O}_2$ con $0 < x \leq 0,33$ y $0,03 < m < 0,3$ y $0,3 < n < 0,5$. Estos compuestos se obtienen mediante la formación de un precipitado por alcalinización de una mezcla de ingredientes de base, seguida de un tratamiento hidrotérmico del precipitado obtenido en presencia de un agente oxidante y de un compuesto de litio hidrosoluble y, finalmente, calcinación del producto obtenido en presencia de un compuesto de litio.

35 El artículo " LiCoO_2 sub-microns particles obtained from micro-precipitation in molten stearic acid" publicado en Journal of Power Sources 124 (2003) 118-123 describe la preparación de partículas de LiCoO_2 mediante microprecipitación de sales de litio y cobalto en ácido esteárico fundido.

40 El documento JP 10-001316 describe múltiples óxidos a base de litio y cobalto utilizados para la preparación de electrodos positivos para el acumulador de litio. Estos compuestos se obtienen mediante dispersión de oxihidróxido de cobalto y de un compuesto específico en una solución acuosa de hidróxido de litio seguido del tratamiento de la mezcla a alta temperatura, mediante dispersión de oxihidróxido de cobalto y de un compuesto específico en una solución acuosa de hidróxido de litio.

El documento EP-A-1 111 701 describe un electrodo de níquel no sinterizado para acumulador de electrolito alcalino que consta de un colector de corriente y de una pasta que comprende una materia activa pulverulenta a base de hidróxido de níquel, un material conductor que contiene litio y cobalto y un aglutinante.

45 El documento US 6 017 655 describe un electrodo positivo que comprende hidróxido de níquel y un aditivo constituido de un compuesto seleccionado del grupo formado por el óxido de cobalto y calcio, el óxido de titanio y calcio, el óxido de molibdeno y calcio, el óxido de cobalto y litio y sus mezclas.

50 Los documentos JP 11-260359 y JP 11-238507 describe los acumuladores alcalinos que comprenden un electrodo positivo que contiene hidróxido de níquel pulverulento como constituyente principal así como un óxido litiado de cobalto y níquel y un metal o un óxido de metal como aditivos.

El documento JP 09-259878 describe un electrodo de níquel no sinterizado para pila alcalina que comprende un óxido litiado de cobalto depositado en la superficie de un compuesto de tipo hidróxido de níquel.

En los documentos citados anteriormente, la duración de la síntesis del aditivo conductor es superior o igual a 3 horas. Por lo tanto, también se busca un procedimiento rápido de síntesis de un óxido litiado de un metal de

transición, es decir, de una duración inferior a 3 h.

Resumen de la invención

5 El objeto de la invención es un electrodo positivo de acumulador de electrolito alcalino que comprende un hidróxido a base de níquel y un óxido litiado de fórmula Li_xMO_2 en la que M representa al menos un metal de transición, con $0,1 \leq x \leq 1$, dicho óxido litiado posee una superficie específica (también llamada superficie desarrollada) medida mediante la técnica BET inferior a $40 \text{ m}^2/\text{g}$ y una granulometría inferior a $1 \mu\text{m}$.

Un acumulador de electrolito alcalino que contiene dicho electrodo positivo presenta una vida útil de almacenamiento y en ciclaje mejorados.

10 De acuerdo con un modo de realización, el óxido litiado tiene por fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, en la que $0,1 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 0,9$.

De acuerdo con un modo de realización, x es superior o igual a 0,5, preferentemente superior o igual a 0,8.

De acuerdo con un modo de realización, y es inferior a 0,2, preferentemente inferior a 0,1, preferentemente aún inferior a 0,05.

15 De acuerdo con un modo de realización, la superficie específica es inferior o igual a $30 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente inferior o igual a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente inferior o igual a $15 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente inferior o igual a $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

De acuerdo con un modo de realización, la superficie BET es superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

De acuerdo con un modo de realización, la granulometría es inferior a $0,9 \mu\text{m}$.

De acuerdo con un modo de realización, el electrodo comprende una mezcla de un polvo de óxido litiado descrito anteriormente con un polvo de un hidróxido a base de níquel.

20 De acuerdo con un modo de realización, el electrodo comprende un polvo de hidróxido de níquel, en que los granos de hidróxido de níquel están recubiertos del óxido litiado descrito anteriormente.

La invención también tiene por objeto un acumulador que comprende un electrodo tal como descrito anteriormente.

También se describe un procedimiento especialmente pensado para la fabricación de óxido litiado de al menos un metal de transición descrito anteriormente. Este procedimiento comprende las etapas que consisten en:

- 25 a) proporcionar un polvo de hidróxido de dicho al menos un metal de transición,
 b) suspender el polvo en una solución de hidróxido de litio (LiOH) en presencia de una corriente de un oxidante gaseoso con el fin de formar un óxido litiado de dicho al menos un metal de transición, siendo la concentración en hidróxido de litio al menos igual a aproximadamente 1 mol/L ,
 c) añadir a la suspensión de la etapa b) una solución que contenga un compuesto oxidante,
 30 d) filtrar la suspensión,
 e) lavar y secar la suspensión.

Este procedimiento permite la preparación de un óxido litiado de al menos un metal de transición que posea una superficie específica medida por BET, inferior a $40 \text{ m}^2/\text{g}$ y una granulometría inferior a $1 \mu\text{m}$.

35 De acuerdo con un modo de realización, la suma del tiempo de duración de las etapas b) y c) es inferior a 3 horas, preferentemente inferior o igual a 1 h 30.

De acuerdo con un modo de realización, la temperatura de la solución de hidróxido de litio de la etapa b) está comprendida entre 70 y $105 \text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente entre 70 y $95 \text{ }^\circ\text{C}$.

De acuerdo con un modo de realización, la relación molar entre el hidróxido de litio y el hidróxido de dicho al menos un metal de transición es superior o igual a 1, preferentemente de 1 a 3.

40 De acuerdo con un modo de realización, la relación molar entre el compuesto oxidante de la etapa c) y el óxido litiado de dicho al menos un metal de transición está comprendida entre el 5 % y el 100 %, preferentemente entre el 15 % y el 50 %.

Exposición detallada de los modos de realización

45 El material conductor utilizado en el electrodo positivo del acumulador de electrolito alcalino es un óxido litiado de al menos un metal de transición, cuya superficie específica es inferior a $40 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente, inferior o igual a $30 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente aún, inferior o igual a $20 \text{ m}^2/\text{g}$.

El óxido litiado de al menos un metal de transición se utiliza en forma de polvo cuya granulometría, es decir, el diámetro medio de las partículas (o granos) que constituyen el polvo, es inferior a $1 \mu\text{m}$. Preferentemente, se utiliza

un polvo de óxido litiado cuya granulometría es inferior a 0,9 μm . Preferentemente aún, la granulometría es inferior o igual a 0,7 μm .

Dicho al menos un metal de transición se selecciona preferentemente del grupo que comprende el níquel, el cobalto, el manganeso, el aluminio, el hierro y el cobre, o una mezcla de éstos.

- 5 De acuerdo con un modo de realización preferido, dicho óxido litiado de al menos un metal de transición es un óxido litiado de níquel y cobalto de fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, en la que $0,1 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 0,9$. Preferentemente, $0,02 \leq y \leq 0,9$.

De acuerdo con un modo de realización, x es superior o igual a 0,50.

De acuerdo con un modo de realización, x es superior o igual a 0,80.

- 10 De acuerdo con un modo de realización, y es inferior a 0,2, preferentemente inferior a 0,1, preferentemente aún inferior a 0,05.

El óxido litiado de al menos un metal de transición de acuerdo con la invención se utiliza como compuesto conductor en al menos un electrodo de níquel no sinterizado de un acumulador alcalino. Dicho óxido litiado se caracteriza por una buena estabilidad en condiciones de almacenamiento prolongado, es decir, un almacenamiento de una duración de varios meses, cualesquiera que sean las condiciones de potencial.

- 15

La utilización de un óxido litiado de al menos un metal de transición, que presenta una granulometría pequeña, inferior a 1 μm , y cuya superficie específica es inferior a 40 m^2/g permite obtener a la vez buenos resultados del acumulador en ciclaje profundo, es decir, una profundidad de descarga de al menos el 95 % de su capacidad, así como una capacidad satisfactoria después de un almacenamiento prolongado a bajo potencial. La utilización de este óxido litiado permite obtener una excelente vida útil del acumulador.

- 20

Los óxidos litiados de al menos un metal de transición de la técnica anterior presentan una gran superficie específica, es decir, superior o igual a 40 m^2/g . Un compuesto de tipo Li_xCoO_2 con x que va de 0,2 a 0,9, tal como se describe en EP-A-0 866 510, ha sido reproducido por la solicitante utilizando las condiciones operatorias descritas en el presente documento. El compuesto obtenido presenta una gran superficie específica: 72 m^2/g y una granulometría inferior o igual a 1 μm .

- 25

Del mismo modo, el compuesto de fórmula LiCoO_2 , descrito en la publicación Journal of The Electrochemical Society, 152(6) A1248-A1264, (2005), ha sido reproducido por la solicitante utilizando las condiciones operatorias descritas en el presente documento. El compuesto obtenido presenta una superficie específica del orden de 50 m^2/g y una granulometría que va de 0,1 a 0,2 μm .

- 30 Del mismo modo, un compuesto de fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, en la que x está comprendido entre 0,1 y 1 e y está comprendido entre 0,02 y 0,9, tal como se describe en EP-A-1 022 793 ha sido reproducido por la solicitante utilizando las condiciones operatorias descritas en el presente documento. El compuesto obtenido en estas condiciones de síntesis presenta una superficie específica de 63 m^2/g y una granulometría inferior a 0,7 μm .

Ninguno de los óxidos preparados de acuerdo con los procedimientos descritos en estas tres referencias posee al mismo tiempo una superficie específica pequeña, es decir, inferior a 40 m^2/g , y una granulometría pequeña, es decir, inferior a 1 μm . Todos tienen una granulometría inferior o igual a 1 μm pero ninguno presenta una superficie específica inferior a 40 m^2/g . Sin querer estar relacionado por la teoría, la solicitante piensa que en razón de su gran superficie específica, tales compuestos, adicionados en el interior del electrodo positivo, absorben una cantidad importante de electrolito en detrimento del separador y del electrodo negativo. La resecaión del separador y del electrodo negativo que resulta lleva a una reducción de la duración de vida útil del acumulador alcalino.

- 35
40

También se describe un procedimiento original y rápido de fabricación de un compuesto de óxido litiado de al menos un metal de transición. Este procedimiento permite fabricar un polvo de un óxido litiado de al menos un metal de transición que presenta una pequeña granulometría, inferior a 1 μm , una pequeña superficie específica, es decir, inferior a 40 m^2/g y una buena conductividad electrónica, preferentemente superior o igual a 0,1 S/cm. Otra ventaja de este procedimiento reside en el hecho de que la síntesis del óxido se realiza a baja temperatura con una duración de tiempo pequeño, inferior a 3 horas.

- 45

El procedimiento de fabricación del óxido litiado de al menos un metal de transición comprende las siguientes etapas:

- 50 a) Se proporciona un polvo de hidróxido de al menos un metal de transición, preferentemente un hidróxido mixto de níquel y cobalto,
b) Este polvo se suspende con agitación mecánica en una solución alcalina calentada que comprende hidróxido de litio a una concentración al menos igual a aproximadamente 1 mol/L. La suspensión se realiza en presencia de una corriente de gas oxidante (burbujeo). Preferentemente, el gas oxidante se selecciona entre el oxígeno, el ozono o el aire, preferentemente oxígeno.

c) Se para el burbujeo. Se añade una solución oxidante al medio de reacción. Preferentemente, la solución oxidante se selecciona del grupo que comprende el hipoclorito de sodio, el hipoclorito de calcio y el peróxido de hidrógeno (agua oxigenada). Preferentemente, se utiliza el hipoclorito de sodio.

d) Se filtra el polvo de óxido litiado de dicho al menos un metal de transición,

5 e) Se lava y se seca el polvo de óxido de litio de dicho al menos un metal de transición.

El tiempo de duración de síntesis, es decir, la suma del tiempo de duración de las etapas b) y c), es inferior a 3 horas.

La concentración de la solución de hidróxido de litio es superior o igual a 1 mol/l, preferentemente de 1 a 5 mol/L, preferentemente aún de 2 a 5 mol/l. La relación molar entre el hidróxido de litio y el hidróxido de dicho al menos un metal de transición es superior a 1, preferentemente entre 1 y 3.

10

La temperatura de la solución de hidróxido de litio está comprendida preferentemente entre 70 y 105 °C, preferentemente aún entre 70 y 95 °C.

La relación molar entre el oxidante y el hidróxido litiado de dicho al menos un metal de transición está comprendida generalmente entre el 5 % y el 100 %, preferentemente entre el 15 % y el 50 %.

15 El tiempo de burbujeo está comprendido generalmente entre 30 minutos y 150 minutos, preferentemente entre 60 y 120 minutos.

El óxido litiado de al menos un metal de transición obtenido mediante el procedimiento de acuerdo con el primer modo de realización puede tener la fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, en la que $0,1 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 0,9$. Preferentemente, $0,02 \leq y \leq 0,9$. Dado el caso, puede contener sodio en cantidad inferior al 5 % atómico. Su conductividad es preferentemente superior a $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

20

Una vez lavado y secado, el óxido litiado de dicho al menos un metal de transición se presenta en forma de polvo.

De acuerdo con un primer modo de realización, el polvo de óxido litiado de dicho al menos un metal de transición se mezcla con un polvo de materia activa, en una cantidad comprendida normalmente entre el 5 y el 12 % en peso con respecto al peso de la pasta seca, preferentemente entre el 5 y el 9 %.

25 La materia electroquímicamente activa es un hidróxido a base de níquel. Se entiende por "hidróxido a base de níquel" un hidróxido de níquel, un hidróxido que contiene principalmente níquel, pero también un hidróxido de níquel que contiene al menos un hidróxido sincristalizado de un elemento seleccionado entre el cinc (Zn), el cadmio (Cd), el magnesio (Mg) y el aluminio (Al), y al menos un hidróxido sincristalizado de un elemento seleccionado entre el cobalto (Co), el manganeso (Mn), el aluminio (Al), el itrio (Y), el calcio (Ca), el circonio (Zr), el cobre (Cu). Un hidróxido sincristalizado contenido en el hidróxido de níquel es un hidróxido que forma una solución sólida con el hidróxido de níquel, es decir, que ocupa, en una proporción continuamente variable, los sitios atómicos definidos por la red cristalina del hidróxido de níquel.

30

Se añade una mezcla que comprende el polvo de óxido litiado y el polvo de materia activa, un aglutinante, un espesante y agua para formar una pasta. A continuación, se deposita esta pasta en un soporte conductor. El conjunto se comprime y se seca para obtener un electrodo de la densidad y el espesor deseados. El electrodo así obtenido se utiliza como electrodo positivo de un acumulador de electrolito alcalino.

35

El aglutinante comprende al menos un compuesto seleccionado entre un copolímero de estireno y butadieno (SBR), dado el caso, carboxilado, un copolímero de acrilonitrilo y butadieno (NBR), un copolímero de estireno, etileno, butileno y estireno (SEBS), un terpolímero de estireno, butadieno y vinilpiridina (SBVR), la poliamida (PA), un polietileno (PE), un copolímero de tipo etileno-acetato de vinilo (EVA), un polímero de función acrilato de tipo poliácrlato, estireno-acrilato, estireno-anhídrido maleico, un politetrafluoroetileno (PTFE), un copolímero fluorado de etileno y propileno (FEP), el polihexafluoropropileno (PPHF), y el perfluorometilviniléter (PMVE).

40

El espesante puede seleccionarse entre la carboximetilcelulosa (CMC), la hidroxietilcelulosa (HEC), la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), la hidroxipropilcelulosa (HPC), un poliácido acrílico PAAc, una goma xantana.

45 Además, la pasta puede contener al menos un compuesto seleccionado entre los compuestos del cinc como ZnO o $\text{Zn}(\text{OH})_2$, los compuestos del itrio como Y_2O_3 o $\text{Y}(\text{OH})_3$, los compuestos del iterbio como Yb_2O_3 o $\text{Yb}(\text{OH})_3$, los compuestos del niobio como Nb_2O_5 , los compuestos del estroncio como SrSO_4 y los compuestos del calcio como CaO, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Normalmente este compuesto se añade en forma pulverulenta.

Pueden añadirse fibras conductoras o no conductoras en el electrodo. La cantidad de fibras que se añaden es preferentemente inferior al 1,5 % del peso de la pasta seca. Se trata preferentemente de fibras polímeros de polipropileno por ejemplo, de diámetro comprendido entre 10 y 35 μm y de longitud inferior a 2 mm.

50

El colector de corriente puede ser un soporte conductor bidimensional, como un fleje plano o perforado, un metal desplegado, una rejilla o un tejido, o un soporte tridimensional poroso como un fieltro o una espuma. Este soporte

puede ser a base de metal o de carbono.

De acuerdo con un segundo modo de realización, el óxido litiado de al menos un metal de transición forma un revestimiento alrededor de los granos de materia activa. La superficie específica de dicho óxido litiado, medida por BET, es preferentemente inferior o igual a $15 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente aún inferior o igual a $10 \text{ m}^2/\text{g}$. El óxido litiado es conductor y resiste el almacenamiento a bajo potencial.

Se exponen a continuación las etapas del procedimiento de fabricación de un hidróxido a base de níquel en el que la superficie de los granos está recubierta de óxido litiado de al menos un metal de transición de acuerdo con la invención.

El procedimiento comprende las siguientes etapas:

- 10 a) Se proporciona un polvo de hidróxido a base de níquel cuya superficie está recubierta de hidróxido de al menos un metal de transición, preferentemente un hidróxido mixto de níquel y cobalto,
- b) Este polvo se suspende con agitación mecánica en una solución alcalina calentada que comprende hidróxido de litio a una concentración al menos igual a aproximadamente 1 mol/L . La suspensión se realiza en presencia de una corriente de gas oxidante (burbujeo). Preferentemente el gas oxidante se selecciona entre el oxígeno, el ozono o el aire, preferentemente oxígeno.
- 15 c) Se para el burbujeo. Se añade una solución oxidante al medio de reacción. La solución oxidante es preferentemente agua oxigenada.
- d) Se filtra el polvo de hidróxido a base de níquel recubierto de dicho óxido litiado de al menos un metal de transición,
- 20 e) Se lava y se seca el polvo de hidróxido a base de níquel recubierto de dicho óxido litiado de al menos un metal de transición.

La concentración de la solución de hidróxido de litio es superior o igual a 1 mol/L , preferentemente de 1 a 5 mol/L , preferentemente entre 2 y 5 mol/L . La relación molar entre el hidróxido de litio y el hidróxido de al menos un metal de transición es de 1 a 7, preferentemente de 1 a 3, preferentemente de 1 a 2.

25 La temperatura de la solución de hidróxido de litio está comprendida preferentemente entre 70 y $105 \text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente aún entre 70 y $95 \text{ }^\circ\text{C}$.

La relación molar entre el oxidante y el hidróxido litiado de dicho al menos un metal de transición en general está comprendida entre el 5 % y el 100 %, preferentemente entre el 15 % y el 50 %.

30 En este segundo modo de realización, el tiempo de burbujeo está comprendido generalmente entre 30 minutos y 120 minutos, preferentemente entre 30 y 70 minutos.

El tiempo de duración de síntesis, es decir, la suma del tiempo de duración de las etapas b) y c), es inferior a 3 horas. Por lo tanto, este procedimiento es rápido.

35 Dicho óxido litiado de al menos un metal de transición que forma un revestimiento alrededor de los granos de materia activa, es preferentemente un óxido litiado de níquel y cobalto de fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, en la que $0,1 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 0,9$. Preferentemente, $0,02 \leq y \leq 0,9$.

40 Una vez lavado y seco, el hidróxido a base de níquel recubierto de dicho óxido litiado de al menos un metal de transición, en forma de polvo, se mezcla con un aglutinante, un espesante y agua para formar una pasta. Esta pasta se deposita en un soporte conductor colector de corriente. El conjunto se comprime y se seca para obtener un electrodo de la densidad y el espesor deseados. El electrodo así obtenido se utiliza como electrodo positivo de un acumulador de electrolito alcalino.

El aglutinante, el espesante y el colector de corriente pueden seleccionarse como en el primer modo de aplicación del procedimiento.

En un tercer modo de realización, un polvo de hidróxido a base de níquel cuyos granos se revisten de óxido litiado de la menos un metal de transición se mezcla con un polvo de óxido litiado de al menos un metal de transición.

45 El electrodo de acuerdo con la invención puede utilizarse en cualquier acumulador de electrolito alcalino, como por ejemplo los acumuladores que contienen las parejas níquel metal hidrurable, níquel cadmio, níquel hierro, níquel cinc, níquel hidrógeno.

Otras características y ventajas de la presente invención aparecerán tras la lectura de los siguientes ejemplos:

Ejemplos

50 Se describe en el siguiente ejemplo el método de medida de la superficie específica BET.

La superficie específica de los diferentes polvos se mide de la siguiente manera. Se toma una muestra de polvo cuya masa esté comprendida entre 0,1 y 1 g. Para que la medida sea precisa es necesaria una superficie específica

de al menos aproximadamente 1 m²/g. Se utiliza una celda de 10 cm³. Se pesa el conjunto de la celda de medida. Después se añade la muestra a la celda. Se pesa el conjunto. Se coloca la celda de medida en un puesto de desgasificación y se desgasifica la muestra durante 12 horas a 120 °C. La celda se tapa rápidamente con un tapón después de la desgasificación. Se pesa el conjunto después de que la temperatura vuelva a temperatura ambiente y se anota el resultado. Todas las medidas se efectúan sin el tapón. La masa de la muestra se obtiene mediante sustracción de la masa de la celda a la masa de la celda + muestra desgasificada.

A continuación, se realiza el análisis de la muestra con ayuda de un analizador Belsorp Mini de Bel Japan Inc. La medida depende de la adsorción de nitrógeno de la muestra a una temperatura dada, en este caso la temperatura del nitrógeno líquido, o sea -196 °C. El aparato mide la presión de la celda de referencia en la que el adsorbato está a su presión de vapor de saturación y la de la celda de la muestra en la que se inyectan volúmenes conocidos de adsorbato. La curva resultante de estas medidas es la isoterma de adsorción. En el proceso de medida, se necesita conocer el volumen muerto de la celda: por lo tanto, se realiza una medida de este volumen con helio antes del análisis.

La masa de la muestra calculada anteriormente se introduce como parámetro. El programa determina la superficie BET por regresión lineal a partir de la curva experimental. La desviación estándar de la reproducibilidad obtenida a partir de 5 medidas en un polvo de 65 m²/g de superficie específica es de 2,5. Dos veces al año, se realiza un control con un polvo de referencia, en este caso la alúmina de referencia micrométrica 16822.

Ejemplo 1 (no comprendida en la invención):

Un acumulador estanco níquel metal hidrurable Ni MH de formato AA y cuya capacidad nominal C es de 1200 mAh se fabrica de la siguiente manera.

El electrodo positivo se realiza con una pasta que tiene como composición ponderal (expresada en % con respecto al peso de la pasta seca):

| | |
|------------------------------------|--------|
| materia electroquímicamente activa | 92,7 % |
| material conductor | 6 % |
| aglutinante | 1 % |
| espesante | 0,3 % |

La materia electroquímicamente activa pulverulenta está constituida por un hidróxido a base de níquel. El material conductor es un polvo de hidróxido de cobalto. El aglutinante es de politetrafluoroetileno (PTFE). El espesante es la sal de sodio de la carboximetilcelulosa (CMC). La viscosidad de la pasta se ajusta con agua. La pasta se introduce en el soporte conductor que sirve de colector de corriente que es una espuma de níquel de porosidad aproximada al 95 %. Una vez introducida la pasta en el soporte, el conjunto se seca con el fin de eliminar el agua, después se lamina para obtener el electrodo.

El electrodo negativo tiene como materia electroquímicamente activa un compuesto intermetálico capaz de formar un hidruro una vez cargado. Su capacidad es superior a la del electrodo positivo. Cada electrodo positivo se coloca junto a un electrodo negativo del cual se aísla mediante un separador constituido por un material no tejido de polipropileno para formar el haz electroquímico. El haz en espiral se inserta en un contenedor metálico y se impregna con un electrolito alcalino que es una solución alcalina acuosa constituida por una mezcla de hidróxido de potasio KOH 7,4 mol/L, de hidróxido de litio LiOH 0,5 mol/L y de hidróxido de sodio NaOH 0,4 mol/L.

De la manera descrita anteriormente se realiza un acumulador A cuyo electrodo positivo contiene como material conductor un hidróxido de cobalto Co(OH)₂.

Ejemplo 2 (no comprendida en la invención):

Se realiza un **acumulador B** de la manera descrita en el ejemplo 1, pero cuyo electrodo positivo contiene hidróxido de níquel cuya superficie está recubierta de Co(OH)₂ en lugar de una mezcla de polvos de hidróxido de níquel e hidróxido de cobalto. La composición ponderal de la pasta seca contenida en este electrodo es la siguiente:

| | |
|--|--------|
| Ni(OH) ₂ cuya superficie está recubierta de Co(OH) ₂ : | 98,7 % |
| aglutinante | 1 % |
| espesante | 0,3 % |

Ejemplo 3 (en el ámbito de la invención):

Se realiza un **acumulador C** de la manera descrita en el ejemplo 1, pero cuyo electrodo positivo contiene como material conductor un polvo conductor de tipo Li_xCoO₂. Este material conductor se fabrica de la siguiente manera: en un reactor de acero inoxidable térmicamente aislado y dotado de una resistencia calentadora, un agitador de tres palas y un filtro de gas, se suspende hidróxido de cobalto en polvo en una solución de hidróxido de litio a 5 mol/L que se calienta a 85 °C. La relación molar entre LiOH y Co(OH)₂ es de 7 a 1. A través del filtro de gas se introduce un burbujeo de oxígeno en la suspensión en agitación. El flujo de oxígeno se para después de 1 hora de reacción. A

continuaación se añaade una soluci3n de hipoclorito de sodio a 1,5 mol/L en el reactor a temperatura ambiente, de manera que la relaci3n molar entre NaOCl y LiCoO₂ sea del 20 %. Despu3s de media hora, se recupera mediante centrifugaci3n el polvo de Li_xCoO₂. El tiempo de duraci3n total para sintetizar el material es de 1h30. A continuaación el material sintetizado se lava con agua desionizada y se seca. Mediante un an3lisis elemental, se constata que x es igual a 0,8. El tamaño medio de las part3culas es de 0,7 μm y la conductividad del producto medida en prensa (1,15 toneladas/cm²) es de 1,2 S/cm. La superficie espec3fica es de 32 m²/g.

Ejemplo 4 (en el 3mbito de la invenci3n):

Se realiza un **acumulador D** de la manera descrita en el ejemplo 2, pero cuyo electrodo positivo contiene hidr3xido de n3quel cuya superficie est3 recubierta de un material conductor de tipo Li_xCoO₂. Este hidr3xido de n3quel se obtiene de la siguiente manera: en un reactor de acero inoxidable t3rmicamente aislado y dotado de una resistencia calentadora, un agitador de tres palas y un filtro de gas, se suspende hidr3xido de n3quel cuya superficie est3 recubierta de hidr3xido de cobalto en una soluci3n de hidr3xido de litio a 5 mol/L que se calienta a 85 °C. La relaci3n molar entre LiOH y Co(OH)₂ es de 7 a 1. A trav3s del filtro de gas se introduce un burbujeo de ox3geno en la suspensi3n en agitaci3n. El flujo de ox3geno se para despu3s de 1 hora de reacci3n. A continuaación se añaade una soluci3n de agua oxigenada en el reactor a temperatura ambiente, de manera que la relaci3n molar entre H₂O₂ y LiCoO₂ sea del 40 %. Despu3s de media hora, se recupera mediante centrifugaci3n el polvo de hidr3xido de n3quel cuya superficie est3 recubierta de Li_xCoO₂. El tiempo de duraci3n total para sintetizar el material es de 1h30. A continuaación el material sintetizado se lava con agua desionizada y se seca. Mediante un an3lisis elemental, se constata que x es igual a 0,8. La conductividad del material medida en prensa (1,15 toneladas/cm²) es de 0,31 S/cm. La superficie espec3fica es de 15 m²/g.

Ejemplo 5 (en el 3mbito de la invenci3n):

Se realiza un **acumulador E** de la manera descrita en el ejemplo 1, pero cuyo electrodo positivo contiene como material conductor un polvo conductor de tipo Li_xNi_{0,03}Co_{0,97}O₂. Este material conductor se fabrica de la siguiente manera: en un reactor de acero inoxidable t3rmicamente aislado y dotado de una resistencia calentadora, un agitador de tres palas y un filtro de gas, se suspende hidr3xido de n3quel y cobalto en una soluci3n de hidr3xido de litio a 5 mol/L que se calienta a 85 °C. La relaci3n molar entre LiOH y Ni_{0,03}Co_{0,97}(OH)₂ es de 7 a 1. A trav3s del filtro de gas se introduce un burbujeo de ox3geno en la suspensi3n en agitaci3n. El flujo de ox3geno se para despu3s de 1 hora de reacci3n. A continuaación se añaade una soluci3n de hipoclorito de sodio a 1,5 mol/L en el reactor a temperatura ambiente, de manera que la relaci3n molar entre NaOCl y Li_xNi_{0,03}Co_{0,97}O₂ sea del 20 %. Despu3s de media hora, se recupera mediante centrifugaci3n el polvo de Li_xNi_{0,03}Co_{0,97}O₂. El tiempo de duraci3n total para sintetizar el material es de 1h30. A continuaación el material sintetizado se lava con agua desionizada y se seca. Mediante un an3lisis elemental, se constata que x es igual a 0,8. El tamaño medio de las part3culas es de 0,65 μm y la conductividad del producto medida en prensa (1,15 toneladas/cm²) es de 0,8 S/cm. La superficie espec3fica es de 35 m²/g.

Ejemplo 6 (al margen de la invenci3n):

Se realiza un **acumulador F** de la manera descrita en el ejemplo 1, pero cuyo electrodo positivo contiene como material conductor un polvo conductor de tipo Li_xCoO₂. Este material conductor se fabrica de la siguiente manera: en un reactor de acero inoxidable t3rmicamente aislado y dotado de una resistencia calentadora, un agitador de tres palas y un filtro de gas, se suspende hidr3xido de cobalto en polvo en una soluci3n de hidr3xido de litio a 0,5 mol/L que se calienta a 50 °C. La concentraci3n de la soluci3n de hidr3xido de litio es inferior a 1 mol/L, por lo tanto insuficiente. La relaci3n molar entre LiOH y Co(OH)₂ es de 2 a 1. A trav3s del filtro de gas se introduce un burbujeo de aire en la suspensi3n en agitaci3n. El flujo de aire se para despu3s de 1 hora de reacci3n. A continuaación se añaade una soluci3n de hipoclorito de sodio a 1,5 mol/L en el reactor a temperatura ambiente mediante centrifugaci3n el polvo de Li_xCoO₂. El tiempo de duraci3n total para sintetizar el material es de 1h30. A continuaación el material sintetizado se lava con agua desionizada y se seca. Mediante un an3lisis elemental, se constata que x es igual a 0,7. El tamaño medio de las part3culas es de 0,7 μm y la conductividad del producto medida en prensa (1,15 toneladas/cm²) es de 0,003 S/cm. La superficie espec3fica es de 75 m²/g.

Ejemplo 7 (al margen de la invenci3n):

Se realiza un **acumulador G** de la manera descrita en el ejemplo 1, pero cuyo electrodo positivo contiene como material conductor un polvo conductor de tipo Li_xCoO₂. Este material conductor se fabrica de la siguiente manera: en un reactor de acero inoxidable t3rmicamente aislado y dotado de una resistencia calentadora, un agitador de tres palas y un filtro de gas, se suspende hidr3xido de cobalto en polvo en una soluci3n de hidr3xido de litio a 0,7 mol/L que se calienta a 72 °C. La concentraci3n de la soluci3n de hidr3xido de litio es inferior a 1 mol/L, por lo tanto insuficiente. La relaci3n molar entre LiOH y Co(OH)₂ es de 3 a 1. A trav3s del filtro de gas se introduce un burbujeo de ox3geno en la suspensi3n en agitaci3n. El flujo de ox3geno se para despu3s de 1 hora de reacci3n. A continuaación se añaade una soluci3n de hipoclorito de sodio a 1,5 mol/L en el reactor a temperatura ambiente, de manera que la relaci3n molar entre NaOCl y LiCoO₂ sea del 20 %. Despu3s de media hora, se recupera mediante centrifugaci3n el polvo de Li_xCoO₂. El tiempo de duraci3n total para sintetizar el material es de 1h30. A continuaación el material sintetizado se lava con agua desionizada y se seca. Mediante un an3lisis elemental, se constata que x es igual a 0,8.

El tamaño medio de las partículas es de 0,6 μm y la conductividad del producto medida en prensa (1,15 toneladas/cm²) es de 0,8 S/cm. La superficie específica es de 62 m²/g.

Ejemplo 8 (al margen de la invención):

5 Se realiza un **acumulador H** de la manera descrita anteriormente, pero cuyo electrodo positivo contiene como material conductor un polvo conductor de tipo Li_xCoO_2 . Este material conductor se fabrica de acuerdo con el modo de realización del documento EP-A-1 022 793. Se prepara un polvo de hidróxido de níquel que contiene 50 % de hidróxido de cobalto de acuerdo con el siguiente procedimiento: en un reactor de precipitación mantenido a una temperatura constante de 50 °C, se introducen 0,5 litros de una mezcla de una solución de sulfato de cobalto 0,5 mol/L y de sulfato de níquel 0,5 mol/L. La síntesis se realiza en atmósfera inerte con el objetivo de evitar cualquier contacto con el oxígeno, con el fin de mitigar los riesgos de oxidación del hidróxido de cobalto a producir. Se añaden 10 650 g de una solución de sosa cáustica a una concentración de 2 mol/L de acuerdo con un flujo constante y continuo durante 30 minutos. Cuando se termina la adición de sosa, la solución se mantiene en agitación y calentamiento constantes durante 2 horas con el fin de dejar madurar las particular de hidróxido. Se filtra entonces el precipitado obtenido y se lava a temperatura ambiente con agua destilada en atmósfera inerte. A continuación el producto obtenido se seca al vacío durante 24 horas a una temperatura de 70 °C, después de un barrido de la estufa por un gas inerte. A continuación el precipitado obtenido se muele en atmósfera inerte a la granulometría adecuada. Se obtiene un hidróxido mixto de fórmula $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}(\text{OH})_2$. Este hidróxido mixto se suspende en una solución que contiene en exceso una solución de hipoclorito de sodio a 48° durante 2 horas a 20 °C. El producto se lava con agua desionizada y se seca a 70 °C. El compuesto obtenido es un oxihidróxido mixto de fórmula $\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{OOH}$. Se suspende entonces este oxihidróxido mixto en una solución de LiOH 5 mol/L a 90 °C durante 72 h. El producto se lava con agua desionizada y se seca a 70 °C. El producto obtenido es un óxido litiado de níquel y cobalto de fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_2$. Mediante un análisis elemental, se constata que x es igual a 1. El tamaño medio de las partículas es de 0,3 μm y la conductividad del producto medida en prensa (1,15 toneladas/cm²) es de 0,8 S/cm. La superficie específica es de 78 m²/g.

25 Test eléctrico:

Después de 48 horas de reposo inicial y una carga de 20 h a corriente de 0,05 Ic, seguida de una descarga a 0,2 Ic, los acumuladores A a H son sometidos a test electroquímicos. Ic denomina la corriente necesaria para descargar la capacidad nominal C del acumulador en 1 h. Se realiza una evaluación de la pérdida de capacidad de almacenamiento en el estado completamente descargado del acumulador en las siguientes condiciones:

30 Ciclo 1: Carga a 0,1 Ic durante 16 horas a 20 °C, descarga a 0,2 Ic hasta una tensión de parada de 1 Voltio.

Ciclo 2 a 5: Carga a Ic durante 1,2 horas a 20 °C, descarga a Ic hasta una tensión de parada de 1 Voltio.

Los acumuladores A a H se almacenan en estado descargado a 40 °C conectados a una resistencia de 1 Ohm durante 3 días. Después del almacenamiento, se realiza una medida de capacidad restante en las siguientes condiciones:

35 Ciclo 6 a 10: Carga a Ic durante 1,2 horas a 20 °C, descarga a Ic hasta 1 Voltio.

La pérdida de capacidad debida al almacenamiento en resistencia se determina comparando la capacidad medida en el 10º ciclo con la obtenida en el 4º ciclo. A continuación los acumuladores se ciclan hasta que la capacidad de descarga a Ic hasta una tensión de parada de 1 V sea inferior al 80 % de la capacidad medida en el ciclo 4.

Los resultados obtenidos se recogen en la siguiente tabla.

| Generador | A | B | C | D | E | F | G | H |
|--|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Rendimiento en el ciclo 1 (mAh/g) | 251 | 254 | 249 | 251 | 247 | 224 | 251 | 245 |
| Rendimiento en el ciclo 4 (mAh/g) | 239 | 248 | 240 | 242 | 237 | 140 | 242 | 236 |
| Rendimiento en el ciclo 10 (mAh/g) | 189 | 218 | 238 | 241 | 235 | 139 | 239 | 235 |
| Pérdida de capacidad durante el almacenamiento (%) | 21 | 12 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| Vida útil (número de ciclos) | 489 | 495 | 482 | 498 | 485 | 332 | 242 | 315 |

40 La pérdida de capacidad de los **acumuladores C, D, y E** durante al almacenamiento es solamente del 1 %, lo que es muy pequeño en comparación con la pérdida de capacidad del 21 % y del 12 % obtenida con los acumuladores A y B respectivamente. La vida útil de los **acumuladores C, D, y E** es comparable a la de los acumuladores A y B. Después de estos resultados se entiende que la utilización de un material de tipo $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ como material conductor del electrodo positivo no sinterizado (**acumuladores C, D, y E**), sintetizado de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, permite conservar resultados electroquímicos satisfactorios, incluso después de un almacenamiento prolongado a bajo potencial y excelentes resultados de vida útil.

El **acumulador F** que utiliza un óxido de níquel y cobalto al margen del ámbito de la invención, presenta una vida útil mediocre.

5 El **acumulador G** que utiliza un óxido de níquel y cobalto al margen del ámbito de la invención por su superficie específica, lleva a buenos resultados electroquímicos iniciales y en almacenamiento prolongado a bajo potencial, pero a una vida útil extremadamente corta.

Del mismo modo, el acumulador H que utiliza un óxido de níquel y cobalto realizado de acuerdo con el procedimiento del documento EP-A-I 022 793 y que presenta una superficie específica no comprendida en el ámbito de la invención, lleva a buenos resultados electroquímicos iniciales y en almacenamiento prolongado a bajo potencial, pero a una vida útil claramente corta.

10

REIVINDICACIONES

1. Electrodo positivo de acumulador de electrolito alcalino que comprende un hidróxido a base de níquel y un óxido litiado de fórmula Li_xMO_2 en la que M representa al menos un metal de transición,

$$0,1 \leq x \leq 1,$$

5 dicho óxido litiado posee una superficie específica medida mediante la técnica BET inferior a $40 \text{ m}^2/\text{g}$ y una granulometría inferior a $1 \text{ }\mu\text{m}$.

2. Electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende una mezcla de polvo de hidróxido a base de níquel y polvo de óxido litiado de fórmula Li_xMO_2 .

10 3. Electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el hidróxido a base de níquel está en forma de polvo cuyos granos están recubiertos de óxido litiado de fórmula Li_xMO_2 .

4. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el óxido litiado Li_xMO_2 tiene la fórmula $\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, en la que

$$0,1 \leq x \leq 1,$$

$$0 \leq y \leq 0,9.$$

15 5. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que x es superior o igual a 0,5, preferentemente superior o igual a 0,8.

6. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que y es inferior a 0,2, preferentemente inferior a 0,1, más preferentemente, inferior a 0,05.

20 7. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la superficie específica es inferior o igual a $30 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente inferior o igual a $20 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente inferior o igual a $15 \text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente inferior o igual a $10 \text{ m}^2/\text{g}$.

8. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la superficie BET es superior a $5 \text{ m}^2/\text{g}$.

9. Electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la granulometría es inferior a $0,9 \text{ }\mu\text{m}$.

10. Acumulador que comprende un electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9.