

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 027**

51 Int. Cl.:

H01M 4/52	(2006.01)
H01M 4/36	(2006.01)
H01M 4/50	(2006.01)
C01G 45/12	(2006.01)
C01G 51/00	(2006.01)
C01G 53/00	(2006.01)
H01M 4/505	(2010.01)
H01M 4/525	(2010.01)
H01M 10/052	(2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.03.2008 E 08720340 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.05.2016 EP 2128915**

54 Título: **Polvo de partículas de óxido complejo de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso, procedimiento para su producción, y batería secundaria de electrolito no acuoso**

30 Prioridad:

05.03.2007 JP 2007054861

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.09.2016

73 Titular/es:

**TODA KOGYO CORPORATION (100.0%)
1-4, Meijishinkai Otake-shi
Hiroshima 739-0652, JP**

72 Inventor/es:

**KIKUYA, KAZUHIKO;
SASAKI, OSAMU;
SANTOKI, TERUAKI y
YAMAMOTO, HIROSHI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 584 027 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

Polvo de partículas de óxido complejo de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso, procedimiento para su producción, y batería secundaria de electrolito no acuoso

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso, que presentan una gran capacidad de carga/descarga y tienen una excelente estabilidad térmica bajo la condición cargada.

Antecedentes de la técnica

- 10 Con el reciente y rápido desarrollo de dispositivos electrónicos portátiles e inalámbricos, tales como los dispositivos audiovisuales (AV) y los ordenadores personales, existe una creciente demanda de baterías secundarias o de baterías que tienen un tamaño pequeño, un peso ligero y una alta densidad de energía, como fuente de energía para el accionamiento de estos dispositivos electrónicos. También, en consideración con el medioambiente global, recientemente se han desarrollado y puesto en práctica vehículos eléctricos y vehículos eléctricos híbridos, de modo que hay una creciente demanda de baterías secundarias de iones de litio para aplicaciones de gran envergadura que tengan unas excelentes características de almacenamiento. Bajo estas circunstancias, se ha dirigido la atención hacia las baterías secundarias de iones de litio, que tienen ventajas tales como una gran capacidad de carga/descarga y unas buenas características de almacenamiento.

- 20 Hasta la fecha, como materiales activos de electrodo positivo útiles para baterías secundarias de iones de litio del tipo de alta energía que presentan un voltaje del orden de 4 V, se conocen en general el LiMn_2O_4 que tiene una estructura de espinela, el LiMnO_2 que tiene una estructura de capas en zigzag, el LiCoO_2 y el LiNiO_2 que tienen una estructura de sal de roca en capas, o similares. Entre las baterías secundarias que utilizan estos materiales activos, se han considerado las baterías secundarias de iones de litio que utilizan el LiNiO_2 , debido a la gran capacidad de carga/descarga del mismo. No obstante, tiende a empeorar la estabilidad térmica bajo la condición cargada y el ciclo de carga/descarga de los materiales, y, por tanto, se ha requerido mejorar aún más las propiedades de los mismos.

- 25 Específicamente, cuando se liberan iones de litio del LiNiO_2 , la estructura cristalina del LiNiO_2 experimenta la distorsión Jahn-Teller, debido a que el Ni^{3+} se convierte en Ni^{4+} . Cuando la cantidad de Li liberado alcanza 0,45, la estructura cristalina de la zona de liberación de litio del LiNiO_2 se transforma desde un sistema hexagonal a un sistema monoclinico, y la liberación adicional de litio del mismo provoca la transformación de la estructura cristalina desde un sistema monoclinico a un sistema hexagonal. Por lo tanto, cuando la reacción de carga/descarga se repite, la estructura cristalina del LiNiO_2 tiende a volverse inestable, de modo que la batería secundaria resultante tiende a experimentar unas características de ciclo escasas y la reacción entre el LiNiO_2 y la solución de electrolitos debida a la liberación de oxígeno de la misma, dando lugar a un empeoramiento de las características de estabilidad térmica y almacenamiento de la batería. Para resolver estos problemas, se han hecho estudios sobre materiales formados mediante la adición de Co y Al a una parte del Ni del LiNiO_2 . No obstante, estos materiales aún no han logrado resolver los problemas descritos anteriormente. Por lo tanto, todavía se requiere proporcionar un óxido de material compuesto de Li-Ni que tenga una estructura cristalina más estabilizada.

- 40 Además, en el procedimiento para producir el óxido de material compuesto de Li-Ni, con el fin de obtener un óxido de material compuesto de Li-Ni que tenga una alta propiedad de empaquetamiento y una estructura cristalina estable, se requiere utilizar partículas de hidróxido de material compuesto de Ni que estén bien controladas en sus propiedades, cristalinidad y contenido de impurezas, y calinar las partículas, con la condición de que estén exentas de inclusiones de Ni^{2+} en los sitios de Li de las mismas.

Más específicamente, se requiere proporcionar un óxido de material compuesto de Li-Ni capaz de presentar una alta propiedad de empaquetamiento, una estructura cristalina estable y una excelente estabilidad térmica bajo la condición cargada, como material activo de electrodo positivo de una batería secundaria de electrolito no acuoso.

- 45 Hasta la fecha, con el fin de mejorar varias propiedades, tales como la estabilización de la estructura cristalina y las características del ciclo de carga/descarga, se han intentado varias mejoras para las partículas de LiNiO_2 . Por ejemplo, se conoce la técnica de recubrir la superficie del LiNiO_2 con un óxido de material compuesto de Li-Ni-Co-Mn, para mejorar las características del ciclo y la estabilidad térmica del mismo (documento de patente 1). También, se conoce la técnica de mezclar entre sí el óxido de material compuesto de Li-Co y un óxido de material compuesto de Li-Ni-Co-Mn, para mejorar las características del ciclo de carga/descarga y la estabilidad térmica del óxido de material compuesto de Li-Co (documento de patente 2); la técnica de poner en suspensión carbonato de litio, $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$ y carbonato de manganeso en el óxido de material compuesto de Li-Co, o tratar mecánicamente y recubrir el óxido de material compuesto de Li-Co con un óxido de material compuesto de Li-Ni-Co-Mn, para mejorar las características del ciclo de carga/descarga y las características a alta temperatura del óxido de material compuesto de Li-Co (documentos de patente 3 y 4); o similares, aunque estas técnicas son diferentes en el tipo de material de las relacionadas con el óxido de material compuesto de Li-Ni.

Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (KOKAI) N° 2004-127694.

Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (KOKAI) N° 2005-317499.

Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (KOKAI) N° 2006-331943.

Documento de patente 4: Solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (KOKAI) N° 2007-48711.

5 La patente WO 2005/064715 A1 describe un material en polvo para cátodo que tiene una composición diferente en la masa interior y en la masa exterior. El núcleo de dicho material consiste en un óxido de litio y metal de transición que tiene la siguiente fórmula: $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$, en donde $x < 0,25$ e $y < 0,9$. Estas partículas semilla se recubren con una capa de un óxido de litio y metal de transición que contiene manganeso, por ejemplo, unas partículas que tienen una composición de $\text{LiMn}_{0,33}\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$ se pueden recubrir con $\text{LiMn}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$. La capa de recubrimiento puede contener además al menos un metal seleccionado entre Al, Mg, Ti, Zr, Sn, Ca y Zn.

10 YANG-KOOK SUN et al., J. AM. CHEM. SOC, 127, 2005, 13411, describe unas partículas de material compuesto de litio y níquel para una batería secundaria de electrolito no acuoso, que comprenden $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ como partículas del núcleo recubiertas con $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$

Descripción de la invención

Problema a ser resuelto por la invención

15 En la actualidad, se ha requerido encarecidamente el proporcionar un óxido de material compuesto de Li-Ni como material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso, que esté mejorado en estabilidad térmica bajo la condición cargada. No obstante, hasta la fecha no se ha obtenido un óxido de material compuesto de Li-Ni capaz de satisfacer plenamente las exigencias anteriores.

20 En consecuencia, un objeto de la presente invención es: proporcionar unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni como material activo de electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso, que se hayan mejorado en estabilidad térmica bajo la condición cargada; un procedimiento para producir las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni; y una batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene un electrodo positivo que comprende las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni.

Medios para resolver el problema

25 A saber, de acuerdo con la presente invención, con el fin de conseguir el objeto anterior se proporcionan unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso, que comprenden un óxido de material compuesto de Li-Ni cuyas partículas secundarias forman las partículas del núcleo de la misma y tienen una composición representada por la fórmula:



30 (en la que $0,9 \leq x1 \leq 1,3$; $0,1 \leq y1 \leq 0,3$; $0,0 \leq z1 \leq 0,3$; $0 < w1 < 0,1$; $0 \leq v1 \leq 0,05$; M es Al; y K es el anión F^-),

en las que el óxido de material compuesto de Li-Ni, que tiene una composición representada por la fórmula:



35 (en la que $0,9 \leq x2 \leq 1 + z2$; $0 \leq y2 \leq 0,33$; $0 \leq z2 \leq 0,5$; $0 \leq w2 \leq 0,1$; y $0 \leq v2 \leq 0,05$, con la condición de que $0,5 \leq (1-y2-z2-w2) / (y2+z2+w2)$, $0,3 \leq (z1+z2)$ y $0 < (z2-z1) \leq 0,5$); M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Fe, Mg, Zr y Ti; y K es el anión F^-),

40 se recubre o está presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias, y en donde el porcentaje en peso del óxido de material compuesto de Li-Ni que se recubre o está presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias del óxido de material compuesto de Li-Ni que forman las partículas del núcleo no es menos de 3% y no es más de 20%, en base al peso del óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo.

Preferiblemente, las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso comprenden un óxido de material compuesto de Li-Ni cuyas partículas secundarias forman las partículas del núcleo de la misma y tienen una composición representada por la fórmula:



45 (en la que $0,9 \leq x1 \leq 1,3$; $0,1 \leq y1 \leq 0,3$; $0,0 \leq z1 \leq 0,3$; $0 < w1 \leq 0,1$; y M es Al),

en las que un óxido de material compuesto de Li-Ni, que tiene una composición representado por la fórmula:



(en la que $0,9 \leq x2 \leq 1 + z2$; $0 \leq y2 \leq 0,33$; $0 \leq z2 \leq 0,5$; y $0 \leq w2 \leq 0,1$, con la condición de que

$0,5 \leq (1-y_2-z_2-w_2) / (y_2+z_2+w_2)$, $0,3 \leq (z_1+z_2)$ y $0 < (z_2-z_1) \leq 0,5$; y M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Fe, Mg, Zr y Ti),

se recubre o está presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias.

- 5 Se prefiere además que la relación entre el contenido del elemento Ni, en el óxido de material compuesto de Li-Ni que se recubre o está presente sobre la superficie del óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo, y el contenido del elemento Ni, en el óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo, satisfaga la relación representada por la fórmula:

$$(1-y_2-z_2-w_2) / (1-y_1-z_1-w_1) \leq 1.$$

- 10 También, se proporciona un procedimiento para producir las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso según se describe en la presente invención, que comprende:

15 posibilitar que el óxido de material compuesto de Li-Ni sea recubierto o esté presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias del óxido de material compuesto de Li-Ni que forman las partículas del núcleo, mediante someter estos materiales a un tratamiento químico en húmedo o a un tratamiento mecánico en seco, o también a un tratamiento térmico en una atmósfera de oxígeno a una temperatura no inferior a 250°C, y preferiblemente no inferior a 300°C, durante 10 minutos o más, además del tratamiento en húmedo o en seco.

Además, se proporciona una batería secundaria de electrolito no acuoso, que comprende un electrodo positivo que comprende un material activo de electrodo positivo formado a partir de las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso según se describe en la presente invención.

- 20 Además se proporciona un electrodo positivo, que comprende unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni de acuerdo con la invención, un agente conductor y un aglutinante.

Adicionalmente, se proporciona la utilización de unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni de acuerdo con la invención en una batería secundaria de electrolito no acuoso.

Efecto de la invención

- 25 Además, en las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención, cuando el óxido de material compuesto de Li-Ni-Co-Mn se recubre o está presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias de óxido de material compuesto de Li-Ni que forman las partículas del núcleo, mediante someter estos materiales a un tratamiento químico en húmedo o a un tratamiento mecánico en seco, o a un tratamiento térmico adicional además del tratamiento en húmedo o en seco, es posible producir unas partículas de material compuesto de Li-Ni que se pueden mejorar en seguridad bajo la condición cargada, al tiempo que se mantiene una capacidad alta.
- 30

Por lo tanto, las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención son adecuadas como material activo de electrodo positivo de una batería secundaria de electrolito no acuoso.

Breve descripción de los dibujos

- 35 La Figura 1 es una fotografía que muestra la condición de la superficie de las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni obtenidas en el ejemplo 1.

La Figura 2 es una fotografía (EDS, siglas del inglés "electronic data system") que muestra la condición de la presencia de Mn en las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni obtenidas en el ejemplo 1.

- 40 La Figura 3 es un gráfico que muestra los resultados del análisis térmico diferencial de unas celdas de botón que utilizan las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni obtenidas en los ejemplos 1 y 6, y en los ejemplos comparativos 4 y 9.

Realización preferida para llevar a cabo la invención

A continuación se describe en detalle la presente invención.

En primer lugar, se describen las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la presente invención.

- 45 En las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la presente invención, las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que tienen una composición específica se recubren o están presentes sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias de un óxido de material compuesto de Li-Ni que tienen una composición específica que sirven como partículas del núcleo de la misma. Mientras tanto, la expresión "se recubren o están presentes sobre la superficie de las partículas", según se utiliza en esta memoria, significa no sólo que las partículas del material compuesto de óxido de
- 50

Li-Ni que tienen una composición específica se recubren o están presentes sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias, sino también que, por ejemplo, cuando las partículas secundarias incluyen irregularidades o poros, las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni se recubren sobre su superficie interior que está comunicada con el exterior, o está presente en los poros. Más específicamente, se pretende que las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención abarquen, no sólo las obtenidas mediante recubrir toda la superficie de las partículas secundarias como las partículas del núcleo con las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que tienen una composición específica, sino también las obtenidas mediante posibilitar que las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que tienen una composición específica estén presentes o unidas en la proximidad de la superficie de las partículas secundarias como las partículas del núcleo o sobre una parte de su superficie.

Preferiblemente, el óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo tiene una composición representada por la fórmula:



(en la que $0,9 \leq x1 \leq 1,3$; $0,1 \leq y1 \leq 0,3$; $0,0 \leq z1 \leq 0,3$; $0 < w1 \leq 0,1$; y M es Al).

15 Cuando la composición del óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo está fuera del intervalo especificado anteriormente, puede ser difícil alcanzar una alta capacidad de descarga como una característica del óxido de material compuesto de Li-Ni.

Las partículas que se recubren o están presentes sobre las partículas del núcleo tienen una composición representada por la fórmula:



(en la que $0,9 \leq x2 \leq 1 + z2$; $0 \leq y2 \leq 0,33$ (1/3); $0 \leq z2 \leq 0,5$; $0 \leq w2 \leq 0,1$; y M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Fe, Mg, Zr y Ti).

25 Cuando la composición de las partículas que se recubren o están presentes sobre las partículas del núcleo está fuera del intervalo especificado anteriormente, la estabilidad térmica de las partículas de óxido de material compuesto obtenidas tiende a empeorar bajo la condición cargada, y los cristales resultantes apenas tienden a mantener una estructura de sal de roca en capas, de modo que se tiende a inhibir la reacción de intercalación asociada con la carga/descarga de iones de Li en las partículas secundarias como las partículas del núcleo.

30 Según la presente invención, en las composiciones de las partículas secundarias que forman las partículas del núcleo y el óxido de material compuesto de Li-Ni que se recubre o está presente sobre las partículas del núcleo, se satisfacen las relaciones representadas por la fórmula:

$$0,5 \leq (1-y2-z2-w2) / (y2+z2+w2); 0,3 \leq (z1+z2); y 0 < (z2-z1) \leq 0,5.$$

Cuando el valor de $(1-y2-z2-w2) / (y2+z2+w2)$ es inferior a 0,5, puede ser difícil mejorar la estabilidad térmica de las partículas resultantes en la condición cargada. Más preferiblemente, el valor de $(1-y2-z2-w2) / (y2+z2+w2)$ es 0,51 a 1,5.

35 Cuando el valor de $(z1+z2)$ es inferior a 0,3, puede ser difícil mejorar la estabilidad térmica de las partículas resultantes bajo la condición cargada a 4,5 V, al tiempo que se mantiene una capacidad alta. Más preferiblemente, el valor de $(z1+z2)$ es 0,32 a 0,60.

40 Cuando el valor de $(z2-z1)$ es más de 0,5, el contenido del elemento Mn en las partículas de recubrimiento tiende a aumentar, y los cristales resultantes apenas tienden a mantener una estructura de sal de roca en capas, de modo que se tiende a inhibir la reacción de intercalación asociada con la carga/descarga de iones de Li en las partículas secundarias como las partículas del núcleo, lo que da lugar al empeoramiento de la capacidad de descarga inicial de las partículas resultantes. Más preferiblemente, el valor de $(z2-z1)$ es 0,20 a 0,45.

45 El contenido del óxido de material compuesto de Li-Ni que se recubre o está presente sobre las partículas secundarias del óxido de material compuesto de Li-Ni que forman las partículas del núcleo no es menos de 3% en peso y no es más de 20% en peso, en base al peso de las partículas del núcleo.

50 Cuando el contenido del óxido de material compuesto de Li-Ni que se recubre o está presente sobre las partículas del núcleo es menos de 3% en peso, tiende a empeorar la estabilidad térmica de las partículas resultantes bajo la condición cargada, aunque se mantiene una alta capacidad de descarga. Cuando el contenido del óxido de material compuesto de Li-Ni que se recubre o está presente sobre las partículas del núcleo es más de 20% en peso, tiende a empeorar la capacidad de descarga de las partículas resultantes, aunque mejora la estabilidad térmica bajo la condición cargada. Más preferiblemente, el contenido del óxido de material compuesto de Li-Ni que se recubre o está presente sobre las partículas del núcleo es 3,0 a 18% en peso.

Además, la relación entre el contenido del elemento Ni, en el óxido de material compuesto de Li-Ni que se recubre o

5 está presente sobre las partículas del núcleo, y el contenido del elemento Ni, en las partículas secundarias del óxido de material compuesto de Li-Ni que forman las partículas del núcleo, preferiblemente se encuentra dentro del intervalo representado por la fórmula: $(1-y_2-z_2-w_2) / (1-y_1-z_1-w_1) \leq 1$. Cuando la relación entre el contenido del elemento Ni, en las partículas secundarias del óxido de material compuesto de Li-Ni que forman las partículas del núcleo y las partículas que se recubren o están presentes sobre las partículas del núcleo, está fuera del intervalo especificado anteriormente, tiende a empeorar la estabilidad térmica de las partículas resultantes bajo la condición cargada.

Además, de acuerdo con la presente invención, las partículas secundarias que forman las partículas del núcleo también pueden tener una composición representada por la fórmula:



(en la que $0,9 \leq x_1 \leq 1,3$; $0,1 \leq y_1 \leq 0,3$; $0,0 \leq z_1 \leq 0,3$; $0 < w_1 < 0,1$; $0 \leq v_1 \leq 0,05$; M es Al; y K es el anión F⁻).

Además, las partículas del óxido de material compuesto de Li-Ni que se recubren o están presentes sobre las partículas del núcleo también pueden tener una composición representada por la fórmula:



(en la que $0,9 \leq x_2 \leq 1 + z_2$; $0 \leq y_2 \leq 0,33$; $0 \leq z_2 \leq 0,5$; $0 \leq w_2 \leq 0,1$; y $0 \leq v_2 \leq 0,05$, con la condición de que $0,5 \leq (1-y_2-z_2-w_2) / (y_2+z_2+w_2)$, $0,3 \leq (z_1+z_2)$ y $0 < (z_2-z_1) \leq 0,5$); M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Fe, Mg, Zr y Ti; y K es el anión F⁻).

20 Cuando el anión F⁻ está presente en las partículas que se recubren o están presentes sobre las partículas del núcleo, tanto las partículas del núcleo como las partículas que se recubren o están presentes sobre las partículas del núcleo, pueden mejorar en estabilidad térmica bajo la condición cargada, de modo que las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni resultantes se pueden mejorar aún más en estabilidad térmica bajo la condición cargada.

Quando el contenido de K en las composiciones está fuera del intervalo especificado anteriormente, tiende a empeorar la capacidad de descarga de las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni resultantes.

25 Además, de acuerdo con la presente invención, las partículas secundarias del óxido de material compuesto de Li-Ni que forman las partículas del núcleo también pueden tener una composición representada por la fórmula:



(en la que $1,0 < x_1 \leq 1,3$; $0,1 \leq y_1 \leq 0,3$; $0,0 \leq z_1 \leq 0,3$; $0 < w_1 < 0,1$; $0 \leq v_1 \leq 0,05$; M es Al; y K es el anión F⁻).

30 Además, el óxido de material compuesto, que tiene un número de moles de metal de $(x_1 - 1)$ y una composición representada por la fórmula:



(en la que $0 \leq y_2 \leq 0,33$; $0 \leq z_2 \leq 0,5$; $0 \leq w_2 \leq 0,1$; y $0 \leq v_2 \leq 0,05$, con la condición de que $0,5 \leq (1-y_2-z_2-w_2) / (y_2+z_2+w_2)$, $0,3 \leq (z_1+z_2)$ y $0 < (z_2-z_1) \leq 0,5$; M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Fe, Mg, Zr y Ti; y K es el anión F⁻),

35 se puede recubrir o estar presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias.

40 Cuando se controla la composición de las partículas que se recubren o están presentes sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias según se describe anteriormente, la cantidad de litio excedente que está presente sobre la superficie de las partículas secundarias que forman las partículas del núcleo se hace reaccionar con las partículas que se recubren o están presentes sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias durante el tratamiento térmico, de modo que se puede reducir la alcalinidad del óxido de material compuesto de Li-Ni. En consecuencia, es posible suprimir aún más la gelación de la suspensión de electrodo y la aparición de gases bajo una temperatura alta.

45 Preferiblemente, el diámetro medio de las partículas secundarias que forman las partículas del núcleo es 5 a 20 μm . Cuando el diámetro medio de partículas secundarias es menos de 5 μm , las partículas resultantes tienden a presentar una baja densidad de empaquetamiento del electrodo y una gran área superficial específica BET, lo que da lugar a una alta reactividad con la solución del electrolito y, por lo tanto, se empeora la estabilidad térmica bajo la condición cargada. Cuando el diámetro medio de partículas secundarias es más de 20 μm , la batería resultante tiende a experimentar un aumento de la resistencia en el interior del electrodo debido al aumento del espesor del electrodo y, por lo tanto, un empeoramiento de las características de velocidad de carga/descarga de la misma. Más

50 preferiblemente, el diámetro medio de las partículas secundarias que forman las partículas del núcleo es 8 a 18 μm .

El diámetro medio de partículas primarias de las partículas del núcleo es 0,5 a 1,5 μm . Las partículas del núcleo

tienen necesariamente un diámetro medio de partículas primarias semejante, a la temperatura generalmente utilizada para la calcinación de las partículas.

5 El diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubren o están presentes sobre las partículas del núcleo es 0,1 a 3,0 μm . Las partículas tienen necesariamente un diámetro medio de partículas primarias semejante, a la temperatura generalmente utilizada para la calcinación de las partículas.

10 Preferiblemente, el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la presente invención, es 5 a 20 μm . Cuando el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni es menos de 5 μm , las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni tienden a experimentar no sólo una
15 disminución de la densidad de empaquetamiento del electrodo, sino también un aumento de la reactividad con la solución de electrolitos, debido al aumento del área superficial específica BET de las mismas, lo que da lugar al empeoramiento de la estabilidad térmica bajo la condición cargada. Cuando el diámetro medio de partículas de las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni es más de 20 μm , la celda resultante tiende a experimentar un aumento de la resistencia en el interior del electrodo debido al aumento del espesor del electrodo y, por lo tanto, un
20 empeoramiento de las características de velocidad de carga/descarga de la misma.

25 En las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la presente invención, cuando se utiliza un electrodo negativo formado a partir de litio metálico o de un material capaz de intercalar y desintercalar el ion litio, el pico de máxima exotermia de las mismas, observado a una temperatura que varía de 200 a 290°C en un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, aumenta
30 preferiblemente en 15°C o más, más preferiblemente 20°C o más y aún más preferiblemente 30°C o más, en comparación con el de las partículas secundarias del óxido de material compuesto de Li-Ni que forman las partículas del núcleo (es decir, se desplaza hacia el lado de alta temperatura).

35 En las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso según la presente invención, en donde la capacidad de descarga de las mismas medida a una velocidad de carga/descarga de 0,2 mA/cm², en el intervalo de 4,3 a 3,0 V, con respecto a un electrodo negativo formado a partir de un material que posibilita que el litio metálico o el ion litio sea intercalado y desintercalado en el óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo, no es menos de 180 mAh/g.

A continuación, se describe el procedimiento para producir las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la presente invención.

40 Al producir las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención, el óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo y el óxido de material compuesto de Li-Ni que va a ser recubierto o estar presente sobre la superficie de las partículas del núcleo respectivas, se someten a un tratamiento químico en húmedo o a un tratamiento mecánico en seco, y también si se requiere a un tratamiento
45 térmico en una atmósfera de oxígeno a una temperatura no inferior a 250°C, y preferiblemente no inferior a 300°C, durante 10 minutos o más, para posibilitar de ese modo que las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni sean recubiertas o estén presentes sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias del óxido de material compuesto de Li-Ni que forman las partículas del núcleo.

50 El óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo, así como el óxido de material compuesto de Li-Ni como las partículas que han de ser recubiertas o estar presentes sobre la superficie de las partículas del núcleo respectivas, se pueden producir mediante métodos ordinarios. Por ejemplo, estos óxidos de material compuesto de Li-Ni se pueden producir mediante mezclar los óxidos de material compuesto con una sal de litio, mediante un método en fase sólida o un método en húmedo, y luego calcinar la mezcla resultante en una atmósfera de oxígeno o en aire a una temperatura de 650 a 1.000°C.

55 También, cuando se posibilita que el anión F⁻ esté presente en las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni, al mezclar el hidróxido de material compuesto, utilizado para producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo, y el óxido de material compuesto de Li-Ni, como las partículas que han de ser recubiertas o estar presentes sobre la superficie de las respectivas partículas del núcleo, con una sal de litio, mediante un método en seco o en húmedo, se puede añadir a la mezcla una cantidad predeterminada de LiF.

60 El método de formación de las partículas de material compuesto que comprenden las partículas secundarias que forman las partículas del núcleo y las partículas que se recubren o están presentes sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias no está particularmente limitado, y se puede realizar mediante un tratamiento químico en húmedo o un tratamiento mecánico en seco. Por ejemplo, en el tratamiento químico en húmedo, las partículas de material compuesto se pueden producir mediante el método de poner en suspensión las partículas que forman las partículas del núcleo en una solución ácida que comprende los elementos que forman las partículas que
65 se recubren o están presentes sobre las partículas del núcleo, y luego someter a neutralización la suspensión resultante y luego a un tratamiento térmico, o mediante el método de poner en suspensión las partículas que se han de recubrir o estar presentes sobre las partículas del núcleo, junto con las partículas que forman las partículas del núcleo, en agua pura o en un solvente orgánico, y luego someter la suspensión resultante a un tratamiento térmico.

En el tratamiento mecánico, las partículas secundarias que forman las partículas del núcleo y las partículas que se recubren o están presentes sobre las partículas del núcleo pueden ser obligadas a pasar por un espacio libre determinado, mientras que se les aplica una fuerza de cizallamiento por compresión, para formar con ellas las partículas de material compuesto.

- 5 A continuación, se describe el electrodo positivo que utiliza el material activo de electrodo positivo que comprende las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención.

10 Cuando se produce el electrodo positivo que utiliza el material activo de electrodo positivo según la presente invención, al material activo de electrodo positivo se le añade, mediante un método ordinario, un agente conductor y un aglutinante. Los ejemplos del agente conductor preferido incluyen el negro de acetileno, el negro de carbono y el grafito. Los ejemplos del aglutinante preferido incluyen el poli(tetrafluoroetileno) y el de poli(fluoruro de vinilideno).

La batería secundaria producida utilizando el material activo de electrodo positivo según la presente invención comprende el electrodo positivo anterior, un electrodo negativo y un electrolito.

Los ejemplos del material activo del electrodo negativo que se pueden utilizar para el electrodo negativo incluyen el litio metálico, una aleación de litio/aluminio, una aleación de litio/estaño, el grafito y el negro de plomo.

- 15 También, como solvente para la solución de electrolito se puede utilizar una combinación de carbonato de etileno y carbonato de dietilo, así como un solvente orgánico que comprenda al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en carbonatos, tales como el carbonato de propileno y el carbonato de dimetilo, y éteres, tales como el dimetoxietano.

20 También, como electrolito, se puede utilizar una solución preparada mediante disolver hexafluoruro de fosfato de litio, así como al menos una sal de litio seleccionada del grupo que consiste en perclorato de litio y tetrafluoruro de borato de litio en el solvente anterior.

25 La batería secundaria producida utilizando el material activo de electrodo positivo según la presente invención tiene una capacidad de descarga inicial de no menos de 180 mAh/g, y presenta una excelente estabilidad térmica tal que el pico de máxima exotermia de la misma observado a una temperatura que varía de 200 a 290°C en un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se desplaza 15°C o más hacia el lado de alta temperatura. Preferiblemente, la temperatura a la cual el pico de máxima exotermia se desplaza hacia una temperatura alta es 30°C o mayor, y más preferiblemente es tan alta como sea posible.

<Función>

30 Una de las razones de la falta de estabilidad térmica de la batería secundaria de electrolito no acuoso es que la celda tiene una baja temperatura de desorción de oxígeno. La baja temperatura de desorción de oxígeno tiende a ser provocada a causa de la desorción del oxígeno de la superficie del electrodo debida a la estructura inestable de la batería bajo la condición cargada.

35 Con el fin de evitar el problema anterior, es importante modificar la superficie del material activo de electrodo positivo utilizado en la batería secundaria de electrolito no acuoso. En las técnicas anteriores (documentos de patente 1 a 4), etc., se han propuesto varios métodos para modificar la superficie del material activo de electrodo positivo. No obstante, en el documento de patente 1, la composición de las partículas del núcleo es la de un óxido de material compuesto de Li-Ni-Al y, por tanto, tiende a empeorar la eficacia de carga/descarga. Además, en el documento de patente 1, puesto que no existen descripciones relativas a la condición del recubrimiento y a las relaciones del recubrimiento, no está claro si el recubrimiento es eficaz o no para mejorar la estabilidad térmica de las partículas.

40 También, en el documento de patente 2, se mezclan entre sí un óxido de material compuesto de Li-Co y un óxido de material compuesto de Li-Ni-Co-Mn, para mejorar la estabilidad térmica de los mismos. Por lo tanto, en el documento de patente 2, no es posible alcanzar una alta capacidad de descarga. Además, en el documento de patente 3, un óxido de material compuesto de Li-Co se recubre superficialmente con un óxido de material compuesto de Li-Ni-Co-Mn, y en el documento de patente 4, se forma una capa de recubrimiento, que comprende litio, níquel, cobalto y manganeso metálicos, sobre la superficie de un óxido de material compuesto de Co, para alcanzar una alta capacidad y mejorar las características del ciclo y las características de almacenamiento a alta temperatura del mismo. No obstante, estas técnicas convencionales no han logrado conseguir una alta capacidad de descarga que sea similar a la del óxido de material compuesto de Li-Ni.

45

50 De este modo, de acuerdo con la presente invención, en un óxido de material compuesto de Li-Ni cuyas partículas secundarias forman las partículas del núcleo y tienen una composición representada por la fórmula:



(en la que $0,9 \leq x1 \leq 1,3$; $0,1 \leq y1 \leq 0,3$; $0,0 \leq z1 \leq 0,3$; $0 < w1 \leq 0,1$; y M es Al),

cuando un óxido de material compuesto de Li-Ni, que tiene una composición representada por la fórmula:



(en la que $0,9 \leq x_2 \leq 1 + z_2$; $0 \leq y_2 \leq 0,33$; $0 \leq z_2 \leq 0,5$; y $0 \leq w_2 \leq 0,1$, con la condición de que $0,5 \leq (1-y_2-z_2-w_2) / (y_2+z_2+w_2)$, $0,3 \leq (z_1+z_2)$ y $0 < (z_2-z_1) \leq 0,5$; y M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Fe, Mg, Zr y Ti),

- 5 se recubre o está presente sobre o en la proximidad de la superficie de las respectivas partículas secundarias; las partículas de material compuesto resultantes se pueden mejorar en la temperatura de desorción de oxígeno bajo la condición cargada, así como en la estabilidad térmica bajo la condición cargada.

Además, de acuerdo con la presente invención, en el óxido de material compuesto de Li-Ni cuyas partículas secundarias forman las partículas del núcleo y tienen una composición representada por la fórmula:



- 10 (en la que $0,9 \leq x_1 \leq 1,3$; $0,1 \leq y_1 \leq 0,3$; $0,0 \leq z_1 \leq 0,3$; $0 < w_1 < 0,1$; $0 \leq v_1 \leq 0,05$; M es Al; y K es el anión F^-),

cuando un óxido de material compuesto de Li-Ni, que tiene una composición representada por la fórmula:



- 15 (en la que $0,9 \leq x_2 \leq 1 + z_2$; $0 \leq y_2 \leq 0,33$; $0 \leq z_2 \leq 0,5$; $0 \leq w_2 \leq 0,1$; y $0 \leq v_2 \leq 0,05$, con la condición de que $0,5 \leq (1-y_2-z_2-w_2) / (y_2+z_2+w_2)$, $0,3 \leq (z_1+z_2)$ y $0 < (z_2-z_1) \leq 0,5$; M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Fe, Mg, Zr y Ti; y K es el anión F^-),

se recubre o está presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias, las partículas de material compuesto resultantes se pueden mejorar en la temperatura de desorción de oxígeno bajo la condición cargada, así como en la estabilidad térmica bajo la condición cargada.

- 20 También, en las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención, el porcentaje en peso del óxido de material compuesto de Li-Ni que se recubre o está presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias del óxido de material compuesto de Li-Ni que forman las partículas del núcleo, se controla para que no sea menos de 3% ni más de 20%, en base al peso del óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo, y se ha mejorado la estabilidad térmica de las partículas de material compuesto resultantes, al tiempo que se mantiene una alta capacidad de descarga.

- 25 Además, en las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención, cuando se posibilita que el óxido de material compuesto de Li-Ni sea recubierto o esté presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias del óxido de material compuesto de Li-Ni que forman las partículas del núcleo, mediante someter estos materiales a un tratamiento químico en húmedo o a un tratamiento mecánico en seco, o también a un tratamiento térmico además del tratamiento en húmedo o en seco, el pico de máxima exotermia de las mismas observado a una temperatura de 200 a 290°C en un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se desplaza 15°C o más hacia el lado de alta temperatura, de modo que se puede mejorar la seguridad en la condición cargada de las partículas de material compuesto resultantes.

Ejemplos

A continuación se describen con más detalle unas realizaciones típicas de la presente invención.

- 35 El diámetro medio de partículas es el diámetro medio en volumen de partículas medido mediante un método láser en húmedo que utiliza un aparato de medición de la distribución del tamaño de partículas de tipo láser "LMS-30", fabricado por Seishin Kigyo Co., Ltd.

- 40 Se observó la condición de la existencia de las partículas a las que se posibilitó que fueran recubiertas o estuvieran presentes sobre las partículas del núcleo, utilizando un microscopio electrónico de barrido "SEM-EDX" equipado con un analizador de rayos X del tipo de energía dispersiva (fabricado por Hitachi High-Technologies Corp.).

Se observó y se determinó el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo, utilizando un microscopio electrónico de barrido "SEM-EDX" equipado con un analizador de rayos X del tipo de energía dispersiva (fabricado por Hitachi High-Technologies Corp.).

- 45 La celda de botón producida mediante la utilización de las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni se evaluó para las características de carga/descarga iniciales y las características de almacenamiento bajo la condición de alta temperatura.

- 50 En primer lugar, se mezclaron entre sí 90% en peso del óxido de material compuesto de Li-Ni, como material activo de electrodo positivo, 3% en peso de negro de acetileno y 3% en peso de un grafito "KS-16" que servían ambos como material conductor, y 4% en peso de poli(fluoruro de vinilideno) disuelto en N-metilpirrolidona, como aglutinante, y la mezcla resultante se aplicó sobre una plancha metálica de Al y luego se secó a 150°C. Las planchas obtenidas de este modo se cortaron en un $\phi 160$ cm y luego se unieron entre sí por compresión bajo una presión de 907,2 kg/cm² (1 t/cm²), produciendo de ese modo un electrodo que tenía un espesor de 50 μm , y el

electrodo producido de este modo se utilizó como electrodo positivo. Como electrodo negativo se utilizó litio metálico cortado en un $\phi 160$ cm, y como solución de electrolito se utilizó una solución preparada mediante mezclar entre sí EC y DMC, que comprendía cada una 1 mol/l de LiPF_6 disuelto en ella, con una relación en volumen de 1:2, produciendo de ese modo una celda de botón del tipo CR2032.

- 5 Las características de carga/descarga iniciales de la celda se determinaron de la manera siguiente. A saber, para medir la capacidad de carga inicial, la capacidad de descarga inicial y la eficacia inicial de la celda, bajo la condición de temperatura ambiente, se cargó la celda a una velocidad de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ hasta alcanzar 4,3 V, y luego se descargó a una velocidad de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ hasta alcanzar 3,0 V.

- 10 La evaluación de la seguridad de las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni se llevó a cabo de la manera siguiente. A saber, se produjo una celda de botón del tipo CR2032 de la misma manera que en la evaluación de las características de carga/descarga iniciales, y se sometió a un ciclo de carga/descarga inicial. Luego, se sometió la celda a una segunda carga con una corriente tal como para completar la carga de la celda hasta 4,5 V durante 10 horas. Se desmontó la celda de botón, mientras que se mantenía bajo el estado cargado anterior, para retirar de ella el electrodo positivo. El electrodo positivo retirado de este modo se puso en una celda de presión de Al y se cerró herméticamente bajo la coexistencia de la solución de electrolito, y luego se sometió a un análisis térmico diferencial en el intervalo comprendido desde la temperatura ambiente hasta 400°C , a una velocidad de barrido de $5^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Ejemplo 1:

- 20 Una solución acuosa preparada mediante mezclar 2 mol/l de sulfato de níquel con sulfato de cobalto, en una relación de mezcla de Ni:Co = 84:16, y una solución acuosa de 5,0 mol/l de amoníaco, se alimentaron simultáneamente a un recipiente de reacción. El contenido del recipiente de reacción se mantuvo siempre bajo agitación mediante un agitador del tipo de paletas y, al mismo tiempo, se suministró de forma automática al recipiente de reacción una solución acuosa de 2 mol/l de hidróxido de sodio, con el fin de controlar el pH del contenido del recipiente de reacción en $11,5 \pm 0,5$. El hidróxido de Ni-Co producido en el recipiente de reacción se hizo rebosar del mismo a través de una tubería de rebose, y se recogió en un recipiente de concentración conectado con la tubería de rebose, para concentrar el hidróxido de Ni-Co. El hidróxido de Ni-Co concentrado se hizo circular hacia el recipiente de reacción, y se continuó la reacción durante 40 horas hasta que la concentración del hidróxido de Ni-Co en el recipiente de reacción y el recipiente de precipitación alcanzó 4 mol/l.

- 30 Después de que se completó la reacción, la suspensión resultante se retiró del recipiente de reacción, y se lavó con agua en una cantidad de 5 veces la cantidad de suspensión, utilizando un filtro prensa, y después se sometió a disgregación para ajustar la concentración de hidróxido de Ni-Co en la suspensión en 0,2 mol/l. Se alimentó continuamente a la suspensión en el recipiente de reacción una solución acuosa de 0,2 mol/l de aluminato de sodio, de tal modo que la relación molar de (Ni + Co):Al en la mezcla resultante era 95:5. El contenido del recipiente de reacción se mantuvo siempre bajo agitación mediante un agitador y, al mismo tiempo, se suministró a la misma de forma automática una solución acuosa de 0,2 mol/l de ácido sulfúrico, con el fin de controlar el pH del contenido del recipiente de reacción en $10,5 \pm 0,5$, obteniendo de este modo una suspensión que comprendía el hidróxido de Ni-Co recubierto con hidróxido de aluminio.

- 40 La suspensión resultante se lavó con agua en una cantidad de 10 veces el peso del hidróxido de Ni-Co en la suspensión, utilizando un filtro prensa, y luego se secó, obteniendo de ese modo unas partículas de hidróxido de Ni-Co recubiertas con hidróxido de aluminio que tenían una relación molar de Ni:Co:Al = 80:15:5 y un diámetro medio de partículas secundarias de $14,5 \mu\text{m}$. Las partículas de hidróxido de Ni-Co recubiertas con Al resultantes se mezclaron con hidróxido de litio monohidratado, cuyo tamaño de partículas se controló previamente mediante una trituradora, de modo que la relación molar de Li / (Ni+Co+Al) en la mezcla resultante era 1,02.

- 45 La mezcla resultante se calcinó en una atmósfera de oxígeno a 750°C durante 10 horas, y luego se disgregó y se pulverizó. A consecuencia del análisis de ICP, se comprobó que el producto calcinado obtenido tenía una composición química de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ y un diámetro medio de partículas de $14,5 \mu\text{m}$. El óxido de material compuesto de Li-Ni obtenido de este modo se utilizó para las partículas secundarias que forman las partículas del núcleo.

- 50 A continuación, se preparó una solución acuosa mediante mezclar 2 mol/l de sulfato de níquel con sulfato de cobalto y sulfato de manganeso, de tal modo que la relación molar de Ni:Co:Mn en la mezcla resultante era 1/3:1/3:1/3, y simultáneamente se alimentó al recipiente de reacción una solución acuosa de 5,0 mol/l de amoníaco.

- 55 El contenido del recipiente de reacción se mantuvo siempre bajo agitación mediante un agitador del tipo de paletas y, al mismo tiempo, se suministró de forma automática al recipiente de reacción una solución acuosa de 2 mol/l de hidróxido de sodio, con el fin de controlar el pH del contenido del recipiente de reacción en $11,5 \pm 0,5$. El hidróxido de Ni-Co-Mn producido en el recipiente de reacción se hizo rebosar del mismo a través de una tubería de rebose, y se recogió en un recipiente de concentración conectado con la tubería de rebose, para concentrar el hidróxido de Ni-Co-Mn. El hidróxido de Ni-Co-Mn concentrado se hizo circular hacia el recipiente de reacción, y se continuó la reacción durante 40 horas hasta que la concentración del hidróxido de Ni-Co-Mn en el recipiente de reacción y el

recipiente de precipitación alcanzó 4 mol/l.

La suspensión resultante se lavó con agua en una cantidad de 10 veces el peso del hidróxido de Ni-Co-Mn en la suspensión, utilizando un filtro prensa, y luego se secó, obteniendo de ese modo unas partículas de hidróxido de Ni-Co-Mn que tenían una relación molar de Ni:Co:Mn = 1/3:1/3:1/3.

- 5 Las partículas de hidróxido de Ni-Co-Mn resultantes se mezclaron con un carbonato de litio cuyo tamaño de partículas se controló previamente mediante una trituradora, de tal modo que la relación molar de Li / (Ni+Co+Mn) en la mezcla resultante era 1,05.

10 La mezcla resultante se calcinó en aire atmosférico a 950°C durante 5 horas y, luego se disgregó y pulverizó en agua pura hasta que el porcentaje en peso de la misma alcanzó 30%. La mezcla obtenida se pulverizó utilizando un molino de bolas en húmedo durante 1 hora, y luego se secó. A consecuencia del análisis de ICP, se comprobó que el producto calcinado obtenido tenía una composición química de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ y un diámetro medio de partículas de 0,5 μm .

15 El $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ obtenido de este modo se mezcló con el $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaba las partículas del núcleo, de tal modo que la cantidad del primer óxido de material compuesto era 3% en peso, en base al peso del segundo óxido de material compuesto, y la mezcla resultante se sometió a un tratamiento mecánico utilizando una trituradora mecánica durante 30 minutos, y luego se calcinó de nuevo en una atmósfera de oxígeno a 750°C durante 5 horas, obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían las partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo cuya superficie se recubrió con 3% en peso de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$. En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

20 A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 276°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 183 mAh/g.

Ejemplo 2:

30 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el ejemplo 1, a excepción de que, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, se utilizó una solución preparada mediante mezclar entre sí sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso, como materias primas del hidróxido de material compuesto de Ni, de tal modo que la relación molar de Ni:Co:Mn era 47,3:21,1:31,5, para recubrir las partículas del núcleo con hidróxido de aluminio, de tal modo que el recubrimiento tenía una composición de $\text{Ni}_{0,45}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,05}(\text{OH})_2$, obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,45}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

40 A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 261°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 184 mAh/g.

Ejemplo 3:

45 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,3}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, se utilizó una solución preparada mediante mezclar entre sí sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso, como materias primas del hidróxido de material compuesto de Ni, de tal modo que la relación molar de Ni:Co:Mn era 57,9:10,5:31,6, para recubrir las partículas del núcleo con hidróxido de magnesio, de tal modo que el recubrimiento tenía una composición de $\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,3}\text{Mg}_{0,05}(\text{OH})_2$, obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,55}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,3}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 256°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 185 mAh/g.

5 Ejemplo 4:

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, se utilizó una solución preparada mediante mezclar entre sí sulfato de níquel y sulfato de manganeso, como materias primas del hidróxido de material compuesto de Ni, de tal modo que la relación molar de Ni:Mn era 50:50, obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 280°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 180 mAh/g.

20 Ejemplo 5:

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, se utilizó una solución preparada mediante mezclar entre sí sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso, como materias primas del hidróxido de material compuesto de Ni, de modo que la relación molar de Ni:Co:Mn era 50:20:30, se controló el tiempo de la pulverización en 15 minutos utilizando un molino de bolas en húmedo, y se ajustó el diámetro medio de partículas primarias en 2,0 μm , obteniendo de este modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 2 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 4/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 273°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 184 mAh/g.

Ejemplo 6:

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que la cantidad de recubrimiento de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, se ajustó en 15% en peso, obteniendo de este modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 15% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 282°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 182 mAh/g.

Ejemplo de referencia 1:

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que no se recubrió el hidróxido de aluminio, con el fin de obtener un material compuesto de Li-Ni que formaba las partículas del núcleo que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$, obteniendo de este modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este

momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

- 5 A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 265°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 185 mAh/g.

Ejemplo de referencia 2:

- 10 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que formaba las partículas del núcleo que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$, se utilizó una solución preparada mediante mezclar entre sí sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso, como materias primas del hidróxido de material compuesto de Ni, de tal modo que la relación molar de Ni:Co:Mn era 80:15:5, y se controló el tiempo de reacción en 30 horas para ajustar el diámetro medio de partículas secundarias en 10 μm , obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 10 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/20 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 267°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 182 mAh/g.

- 25 Ejemplo 9:

- Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que el hidróxido de material compuesto de Ni y el LiF se mezclaron simultáneamente con carbonato de litio, con el fin de producir un óxido de material compuesto de Li-Ni que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1,99}\text{F}_{0,01}$, que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1,99}\text{F}_{0,01}$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 281°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 182 mAh/g.

- 40 Ejemplo 10:

- Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que formaba las partículas del núcleo que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{1,99}\text{F}_{0,01}$, el hidróxido de material compuesto de Ni y el LiF se mezclaron simultáneamente con hidróxido de litio, obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{1,99}\text{F}_{0,01}$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 278°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 183 mAh/g.

- 55 Ejemplo 11:

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que el hidróxido de

material compuesto de Ni y el LiF se mezclaron simultáneamente con hidróxido de litio, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que formaba las partículas del núcleo que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{1,99}\text{F}_{0,01}$, y además el hidróxido de material compuesto de Ni y el LiF se mezclaron simultáneamente con carbonato de litio, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1,99}\text{F}_{0,01}$, que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{1,99}\text{F}_{0,01}$ que forman las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1,99}\text{F}_{0,01}$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 284°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 181 mAh/g.

Ejemplo comparativo 1:

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, se utilizó una solución preparada mediante mezclar entre sí sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso, como materias primas del recubrimiento de hidróxido de material compuesto de Ni, de modo que la relación molar de Ni:Co:Mn era 70:20:10, obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 245°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 185 mAh/g.

Ejemplo comparativo 2:

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, se utilizó una solución preparada mediante mezclar entre sí sulfato de níquel y sulfato de manganeso, como materias primas del hidróxido de material compuesto de Ni, de tal modo que la relación molar de Ni:Mn era 40:60, obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 282°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 172 mAh/g.

Ejemplo comparativo 3:

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$ que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, se utilizó una solución preparada mediante mezclar entre sí sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso, como materias primas del hidróxido de material compuesto de Ni, de tal modo que la relación molar de Ni:Co:Mn era 30:30:40, obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,3}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 278°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 178 mAh/g.

5 Ejemplo comparativo 4:

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que la cantidad de recubrimiento de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, se ajustó en 1% en peso, obteniendo de este modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 1% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

15 A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 243°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 186 mAh/g.

Ejemplo comparativo 5:

20 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que la cantidad de recubrimiento de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, se ajustó en 22% en peso, obteniendo de este modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 22% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

30 A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 283°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 175 mAh/g.

Ejemplo comparativo 6:

35 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que formaba las partículas del núcleo que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$, se utilizó una solución preparada mediante mezclar entre sí sulfato de níquel, sulfato de cobalto y sulfato de manganeso, como materias primas del hidróxido de material compuesto de Ni, de tal modo que la relación molar de Ni:Co:Mn era 50:20:30, y también, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, se utilizó una solución preparada mediante mezclar entre sí sulfato de níquel y sulfato de manganeso, como materias primas del hidróxido de material compuesto de Ni, de tal modo que la relación molar de Ni:Mn era 90:10, obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

50 A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 238°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 184 mAh/g.

Ejemplo comparativo 7:

55 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1,93}\text{F}_{0,07}$ que se iba a recubrir o estar presente sobre las partículas del núcleo, el hidróxido de material compuesto de Ni y el LiF se mezclaron simultáneamente con carbonato de litio, obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ que formaban las

partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1,93}\text{F}_{0,07}$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 265°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 178 mAh/g.

10 Ejemplo comparativo 8:

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se describió en el Ejemplo 1, a excepción de que, con el fin de producir el óxido de material compuesto de Li-Ni que formaba las partículas del núcleo que tenía una composición de $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{1,93}\text{F}_{0,07}$, el hidróxido de material compuesto de Ni y el LiF se mezclaron simultáneamente con hidróxido de litio, obteniendo de ese modo unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni que comprendían unas partículas secundarias de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{1,93}\text{F}_{0,07}$ que formaban las partículas del núcleo que tenían un diámetro medio de partículas secundarias de 14,5 μm y cuya superficie se recubrió con 3% en peso de un $\text{Li}_{1,05}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ que tenía un diámetro medio de partículas primarias de 0,5 μm . En este momento, se comprobó que el diámetro medio de partículas primarias de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo era 1/29 veces el diámetro medio de partículas secundarias de las partículas del núcleo.

A consecuencia de someter las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas de este modo a un análisis térmico diferencial, bajo la condición cargada a 4,5 V, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia de las mismas era 282°C. También, se comprobó que las partículas de material compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una capacidad de descarga de 174 mAh/g.

25 Ejemplo comparativo 9:

El óxido de material compuesto de Li-Ni obtenido en el Ejemplo 1, que tenía una composición de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ y cuya superficie, no obstante, se mantuvo sin recubrir, se sometió a un análisis térmico diferencial bajo la condición cargada a 4,5 V. A consecuencia de ello, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia del óxido de material compuesto de Li-Ni era 240°C. También, se comprobó que el material compuesto de Li-Ni obtenido tenía una capacidad de descarga de 186 mAh/g.

Ejemplo comparativo 10:

El óxido de material compuesto de Li-Ni obtenido en el Ejemplo de referencia 1, que tenía una composición de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$ y cuya superficie, no obstante, se mantuvo sin recubrir, se sometió a un análisis térmico diferencial bajo la condición cargada a 4,5 V. A consecuencia de ello, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia del óxido de material compuesto de Li-Ni era 220°C. También, se comprobó que el material compuesto de Li-Ni obtenido tenía una capacidad de descarga de 190 mAh/g.

Ejemplo comparativo 11:

El óxido de material compuesto de Li-Ni obtenido en el Ejemplo de referencia 2, que tenía una composición de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$ y cuya superficie, no obstante, se mantuvo sin recubrir, se sometió a un análisis térmico diferencial bajo la condición cargada a 4,5 V. A consecuencia de ello, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia del óxido de material compuesto de Li-Ni era 242°C. También, se comprobó que el material compuesto de Li-Ni obtenido tenía una capacidad de descarga de 185 mAh/g.

Ejemplo comparativo 12:

El óxido de material compuesto de Li-Ni que tenía una composición de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$ y cuya superficie, no obstante, se mantuvo sin recubrir, se sometió a un análisis térmico diferencial bajo la condición cargada a 4,5 V. A consecuencia de ello, se comprobó que la temperatura del pico de máxima exotermia del óxido de material compuesto de Li-Ni era 270°C. También, se comprobó que el material compuesto de Li-Ni obtenido tenía una capacidad de descarga de 172 mAh/g.

Con respecto a los óxidos de material compuesto de Li-Ni respectivos obtenidos en los Ejemplos 1 a 6 y 9 a 11, los Ejemplos de referencia 1 y 2, y los Ejemplos comparativos 1 a 12, en la Tabla 1 se muestra la composición de las partículas del núcleo, la composición y el porcentaje en peso de las partículas que se recubrieron o estaban presentes sobre las partículas del núcleo, la temperatura del pico de máxima exotermia, la temperatura a la que la temperatura del pico de máxima exotermia se desplazó hacia el lado de alta temperatura bajo el tratamiento de recubrimiento, y la capacidad de descarga inicial.

Tabla 1

Ejemplos y Ejemplos comparativos	Composición de las partículas del núcleo	Composición de las partículas recubiertas o presentes sobre las partículas del núcleo
Ejemplo 1	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
Ejemplo 2	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0,45}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$
Ejemplo 3	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0,55}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,3}\text{Mg}_{0,05}\text{O}_2$
Ejemplo 4	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_2$
Ejemplo 5	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$
Ejemplo 6	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
Ejemplo de referencia 1	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
Ejemplo de referencia 2	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
Ejemplo 9	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1,99}\text{F}_{0,01}$
Ejemplo 10	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{1,99}\text{F}_{0,01}$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
Ejemplo 11	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{1,99}\text{F}_{0,01}$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1,99}\text{F}_{0,01}$
Ejemplo comparativo 1	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0,7}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 2	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0,4}\text{Mn}_{0,6}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 3	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0,3}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 4	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 5	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 6	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0,9}\text{Mn}_{0,1}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 7	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_{1,93}\text{F}_{0,07}$
Ejemplo comparativo 8	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_{1,93}\text{F}_{0,07}$	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 9	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	---
Ejemplo comparativo 10	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_2$	---
Ejemplo comparativo 11	$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Mn}_{0,05}\text{O}_2$	---
Ejemplo comparativo 12	$\text{LiNi}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3}\text{O}_2$	---

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos comparativos	Diámetro medio de partículas de las partículas del núcleo (a) (μm)	Diámetro medio de partículas de las partículas recubiertas o presentes sobre las partículas del núcleo (b) (μm)	(b) / (a)	Porcentaje en peso de las partículas recubiertas o presentes sobre las partículas del núcleo (%)
Ejemplo 1	14,5	0,5	1/29	3
Ejemplo 2	14,5	0,5	1/29	3
Ejemplo 3	14,5	0,5	1/29	3

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos comparativos	Diámetro medio de partículas del núcleo (a) (µm)	Diámetro medio de partículas de las partículas recubiertas o presentes sobre las partículas del núcleo (b) (µm)	(b) / (a)	Porcentaje en peso de las partículas recubiertas o presentes sobre las partículas del núcleo (%)
Ejemplo 4	14,5	0,5	1/29	3
Ejemplo 5	14,5	2,0	4/29	3
Ejemplo 6	14,5	0,5	1/29	15
Ejemplo de referencia 1	14,5	0,5	1/29	3
Ejemplo de referencia 2	10,0	0,5	1/29	3
Ejemplo 9	14,5	0,5	1/29	3
Ejemplo 10	14,5	0,5	1/29	3
Ejemplo 11	14,5	0,5	1/29	3
Ejemplo comparativo 1	14,5	0,5	1/29	3
Ejemplo comparativo 2	14,5	0,5	1/29	3
Ejemplo comparativo 3	14,5	0,5	1/29	3
Ejemplo comparativo 4	14,5	0,5	1/29	1
Ejemplo comparativo 5	14,5	0,5	4/29	22
Ejemplo comparativo 6	14,5	0,5	1/29	3
Ejemplo comparativo 7	14,5	0,5	1/29	3
Ejemplo comparativo 8	14,5	0,5	1/29	3
Ejemplo comparativo 9	14,5	---	---	---
Ejemplo comparativo 10	14,5	---	---	---
Ejemplo comparativo 11	14,5	---	---	---
Ejemplo comparativo 12	14,5	---	---	---

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos comparativos	Temperatura del pico de máxima exotermia (°C)	Temperatura de desplazamiento Δ (°C)	Capacidad de descarga inicial (mAh/g)
Ejemplo 1	276	36	183
Ejemplo 2	261	21	184
Ejemplo 3	256	16	185
Ejemplo 4	280	40	180
Ejemplo 5	273	33	184
Ejemplo 6	282	42	182
Ejemplo de referencia 1	265	45	185
Ejemplo de referencia 2	267	25	182
Ejemplo 9	281	41	182
Ejemplo 10	278	38	183
Ejemplo 11	284	44	181
Ejemplo comparativo 1	245	5	185
Ejemplo comparativo 2	282	42	172
Ejemplo comparativo 3	278	12	178
Ejemplo comparativo 4	243	12	186
Ejemplo comparativo 5	283	43	175
Ejemplo comparativo 6	238	-2	184
Ejemplo comparativo 7	265	25	178
Ejemplo comparativo 8	282	42	174
Ejemplo comparativo 9	240	---	186
Ejemplo comparativo 10	220	---	190
Ejemplo comparativo 11	242	---	185
Ejemplo comparativo 12	270	---	172

- 5 En todas las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni obtenidas en los Ejemplos 1 a 6 y 9 a 11, el pico de máxima exotermia de las mismas aumentó en 15°C o más, en comparación con el pico de máxima exotermia de las partículas del núcleo (se desplazó hacia el lado de alta temperatura). Además, se evitó que estas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni experimenten alguna reacción con la solución de electrolitos bajo la condición cargada, mediante posibilitar que el óxido de material compuesto de Li-Ni, según se especifica en las presentes reivindicaciones, esté presente sobre la superficie de las partículas del núcleo respectivas, y, por lo tanto, eran capaces de proporcionar un material de electrodo positivo con una excelente estabilidad térmica.
- 10 Además, todas las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni obtenidas en los Ejemplos 1 a 6 y 9 a 11 presentaron una capacidad de descarga inicial de no menos de 180 mAh/g, y fueron capaces, por lo tanto, de

proporcionar un material de electrodo positivo con una alta capacidad de descarga.

En las Figuras 1 y 2 se muestran los resultados de la observación de la condición de superficie de las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni obtenidas en el Ejemplo 1 mediante el método anterior.

5 A partir de las Figuras 1 y 2 se comprobó que, en las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni obtenidas en el Ejemplo 1, el óxido de material compuesto de Li-Ni según se describió en la invención 1 estaba presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias del óxido de material compuesto de Li-Ni que formaban las partículas del núcleo.

10 En la Figura 3 se muestran los resultados del análisis térmico diferencial para evaluar la seguridad de las celdas de botón respectivas, obtenidas mediante la utilización de las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni obtenidas en los Ejemplos 1 y 6 y los Ejemplos comparativos 4 y 9.

15 A partir de la Figura 3, se comprobó que las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni obtenidas en el Ejemplo 1, en el que las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni según se describe en las presentes reivindicaciones estaban presentes sobre la superficie de las partículas del núcleo respectivas, de tal modo que la cantidad de recubrimiento de las primeras partículas no era menos de 3% en peso, mejoraron en estabilidad térmica bajo la condición cargada.

A partir de los resultados que se comentan anteriormente, se comprobó que las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención tenían una gran capacidad de carga/descarga y eran eficaces como material activo para una celda de electrolito no acuoso que tiene una excelente estabilidad térmica bajo la condición cargada.

20 Cuando se utilizan partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende partículas secundarias de un óxido de material compuesto de Li-Ni que forman las partículas del núcleo de la misma y que tienen una composición representada por la fórmula:



(en la que $0,9 \leq x1 \leq 1,3$; $0,1 \leq y1 \leq 0,3$; $0,0 \leq z1 \leq 0,3$; $0 < w1 \leq 0,1$; y M es Al),

25 en donde un óxido de material compuesto de Li-Ni, que tiene una composición representada por la fórmula:



(en la que $0,9 \leq x2 \leq 1 + z2$; $0 \leq y2 \leq 0,33$; $0 \leq z2 \leq 0,5$; $0 \leq w2 \leq 0,1$; y M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Fe, Mg, Zr y Ti, con la condición de que $0,5 \leq (1-y2-z2-w2) / (y2+z2+w2)$, $0,3 \leq (z1+z2)$ y $0 < (z2-z1) \leq 0,5$),

30 se recubre o está presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias, es posible obtener una celda de electrolito no acuoso que tiene una gran capacidad de carga/descarga y una excelente estabilidad térmica bajo la condición cargada.

35 En lo que antecede, aunque la presente invención se explica en detalle mediante los ejemplos, se pretende que los intervalos numéricos definidos en la presente invención implican necesariamente todos los intervalos que utilizan un número opcional descrito en cualquiera de los ejemplos anteriores como un valor crítico, a menos que se aparte del alcance de la presente invención, y se debe interpretar que todos ellos se describen en la presente memoria descriptiva.

REIVINDICACIONES

1.- Unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso, que comprenden un óxido de material compuesto de Li-Ni cuyas partículas secundarias forman las partículas del núcleo de la misma y tienen una composición representada por la fórmula:



(en la que $0,9 \leq x_1 \leq 1,3$; $0,1 \leq y_1 \leq 0,3$; $0,0 \leq z_1 \leq 0,3$; $0 < w_1 < 0,1$; $0 \leq v_1 \leq 0,05$; M es Al; y K es el anión F^-),

en donde el óxido de material compuesto de Li-Ni, que tiene una composición representada por la fórmula:



10 (en la que $0,9 \leq x_2 \leq 1 + z_2$; $0 \leq y_2 \leq 0,33$; $0 \leq z_2 \leq 0,5$; $0 \leq w_2 \leq 0,1$; y $0 \leq v_2 \leq 0,05$, con la condición de que $0,5 \leq (1-y_2-z_2-w_2) / (y_2+z_2+w_2)$, $0,3 \leq (z_1+z_2)$ y $0 < (z_2-z_1) \leq 0,5$); M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Fe, Mg, Zr y Ti; y K es el anión F^-),

15 se recubre o está presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias, y en donde el porcentaje en peso del óxido de material compuesto de Li-Ni que se recubre o está presente sobre la superficie del óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo no es menos de 3% y no es más de 20%, en base al peso del óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo.

2.- Unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso según la reivindicación 1, que comprenden un óxido de material compuesto de Li-Ni cuyas partículas secundarias forman las partículas del núcleo de la misma y tienen una composición representada por la fórmula:



20 (en la que $0,9 \leq x_1 \leq 1,3$; $0,1 \leq y_1 \leq 0,3$; $0,0 \leq z_1 \leq 0,3$; $0 < w_1 \leq 0,1$; y M es Al),

en donde el óxido de material compuesto de Li-Ni, que tiene una composición representada por la fórmula:



25 (en la que $0,9 \leq x_2 \leq 1 + z_2$; $0 \leq y_2 \leq 0,33$; $0 \leq z_2 \leq 0,5$; $0 \leq w_2 \leq 0,1$; y M es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Al, Fe, Mg, Zr y Ti, con la condición de que $0,5 \leq (1-y_2-z_2-w_2) / (y_2+z_2+w_2)$, $0,3 \leq (z_1+z_2)$ y $0 < (z_2-z_1) \leq 0,5$),

se recubre o está presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias.

3.- Unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la reivindicación 2, en donde la relación entre el contenido del elemento Ni, en el óxido de material compuesto de Li-Ni que se recubre o está presente sobre la superficie del óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo, y el contenido del elemento Ni, en el óxido de material compuesto de Li-Ni que forma las partículas del núcleo, satisface la relación representada por la fórmula:

$$(1-y_2-z_2-w_2) / (1-y_1-z_1-w_1) \leq 1.$$

35 4.- Un procedimiento para producir las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso según se especifica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende:

40 posibilitar que el óxido de material compuesto de Li-Ni sea recubierto o esté presente sobre la superficie de las respectivas partículas secundarias del óxido de material compuesto de Li-Ni que forman las partículas del núcleo, mediante someter estos materiales a un tratamiento químico en húmedo o a un tratamiento mecánico en seco, o también a un tratamiento térmico en una atmósfera de oxígeno a una temperatura no inferior a 250°C durante 10 minutos o más, además del tratamiento en húmedo o en seco.

5.- Una batería secundaria de electrolito no acuoso, que comprende un electrodo positivo que comprende un material activo de electrodo positivo formado a partir de las partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso según se especifica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

45 6.- Un electrodo positivo que comprende unas partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, un agente conductor y un aglutinante.

7.- La utilización en una batería secundaria de electrolito no acuoso de partículas de óxido de material compuesto de Li-Ni de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

FIG. 1

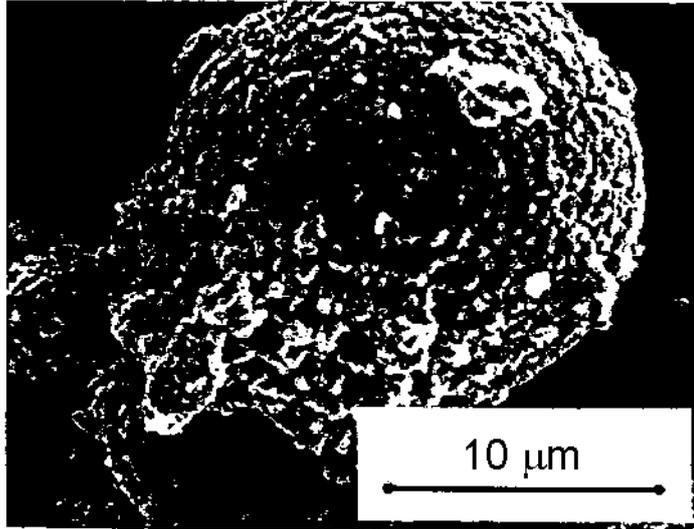


FIG. 2

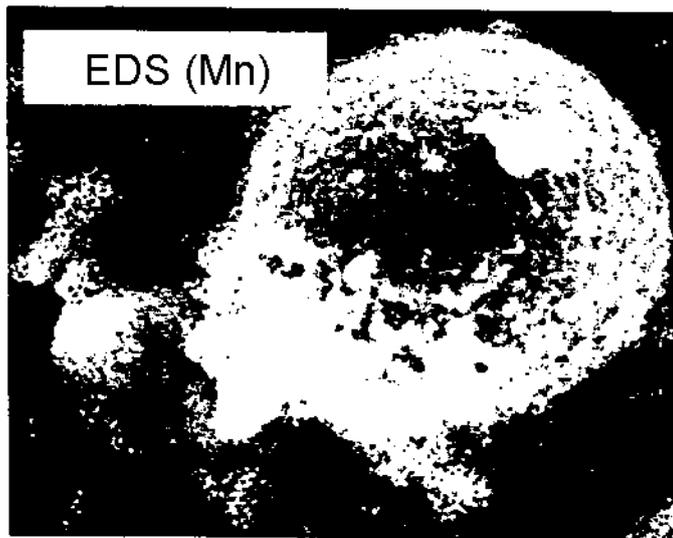


FIG. 3

