

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 586 622**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2010 E 10757593 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.05.2016 EP 2619140**

54 Título: **Hidróxido metálico de óxido mixto y método de producción**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2016

73 Titular/es:

**FREEPORT COBALT OY (100.0%)
Outokummuntie 6
67101 Kokkola, FI**

72 Inventor/es:

**NIITTYKOSKI, JANNE y
ERIKSSON, MÁRTEN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 586 622 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

Hidróxido metálico de óxido mixto y método de producción

5 La invención se relaciona con hidróxido metálico de óxido mixto y métodos para producción. Más particularmente, la invención se relaciona con partículas de hidróxido metálico de óxido mixto que contienen metales multivalentes con relaciones variables de molares de metal. Incluso más particularmente, la invención se relaciona con partículas de hidróxido metálico de óxido mixto de níquel, cobalto, y manganeso con relaciones variables molares metálicas preparadas en una reacción de coprecipitación en dos reactores secuenciales.

Antecedentes de la invención

10 Se reconocen óxidos metálicos mixtos de litio, $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, (LNCMO) como un sustituto adecuado para el óxido de cobalto de litio, LiCoO_2 , (LCO) como material de cátodo en las baterías de iones de litio secundarias. Algunas de las razones para la utilización de LNCMO incluyen un precio más bajo de los metales, aumento de la disponibilidad de las materias primas metálicas y adaptabilidad de las propiedades electroquímicas de LNCMO en comparación con LCO. Sin embargo, la preparación de LNCMO es más difícil que aquella de LCO debido a una mayor probabilidad de formar fases electroquímicamente inactivas. La calidad y la uniformidad del material de cátodo son extremadamente importantes, ya que impactan directamente el rendimiento de la batería. Se ha observado que las propiedades de LNCMO y rendimiento de la batería son más dependientes de las propiedades del precursor metálico mixto (NCM) que en el caso del precursor de LCO. Por ejemplo, la composición de metal, propiedades físicas (por ejemplo, distribución de tamaño de partícula, densidad aparente) y morfología de las partículas de LNCMO se derivan fuertemente de las partículas precursoras fabricadas. Por lo tanto, la preparación del precursor de NCM es una etapa crucial en la preparación de LNCMO de alta calidad. Actualmente, los hidróxidos de NCM ($\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y(\text{OH})_2$) se utilizan como precursores para LNCMO. El desafío clave en la preparación de hidróxidos metálicos mezclados para uso como precursores para LNCMO es obtener de partículas de alta densidad. Normalmente, los hidróxidos de NCM se preparan al precipitar los hidróxidos a partir de una solución acuosa que contiene metal con el hidróxido alcalino y amoníaco. El hidróxido alcalino se utiliza para controlar el pH y el tamaño de partícula. El amoníaco se utiliza normalmente como un agente de formación de complejos para inhibir la tasa de crecimiento de las partículas y para aumentar la densidad de las partículas, final. Se han logrado mejoras adicionales en la producción de partículas de alta densidad utilizando agentes de reducción que evitan la oxidación de los metales durante precipitación.

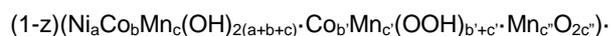
30 También se sabe que los oxihidróxidos NCM de ($\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{OOH}$) se han utilizado como precursores para la preparación de LNCMO. En este método, el precursor precipitado se somete a una etapa separada, que oxida los metales al estado oxihidróxido antes de litiación. Esta etapa de oxidación separada se puede ya sea químicamente, a través de la adición de un agente de oxidación, o térmicamente, con un tratamiento térmico posterior. Normalmente no se prefiere precipitación directa de oxihidróxidos ya que la cantidad de impurezas, por ejemplo de sodio, aumenta debido a la posible expansión de red y precipitados de sal doble. Por lo tanto, el método preferido es una etapa de oxidación adicional después de la precipitación de hidróxido para obtener un precursor óptimo para materiales de cátodo. Se han propuesto hidróxidos de NCM parcialmente oxidados también como precursores.

Al considerar la preparación de los hidróxidos y oxihidróxidos de NCM desde un punto de vista económico, no se prefiere la adición del agente reductor en la etapa de precipitación ni la etapa de oxidación adicional.

40 No obstante al estado de la técnica descrito aquí, subsiste la necesidad de mejoras adicionales en un material precursor de hidróxido metálico de óxido mixto y la producción de dichos materiales que resulta en partículas densas con alta pureza sin el uso de agentes reductores adicionales o una etapa de oxidación.

Resumen de la invención

45 En general, en la invención se proporciona un material precursor de hidróxido metálico de óxido mixto. El material precursor de hidróxido metálico de óxido mixto se representa por la fórmula química:



en donde

$$0 < z < 0.1;$$

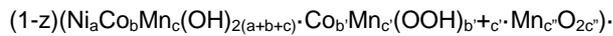
50 $A=a, B=b+b', C=c+c'+c'', A+B+C = 1$ y $0 < A < 1, 0 < B < 1, 0 < C < 1;$

$D=d, E=e+e', F=f+f'+f'' D+E+F=1$ y $0<D<1, 0<E<1, 0<F<1$; y

$A<D, B>E, C>F$

5 en donde el material precursor comprende partículas esféricas y no esféricas que tienen una superficie y un interior, y las partículas tienen una estructura de gradiente en donde una relación molar de Ni, en comparación con Co y Mn, está en la mayor parte de la superficie, y una composición con una relación molar de metal que varía desde la superficie hacia el interior de las partículas.

10 La invención también se relaciona con un método para preparar un material precursor de hidróxido metálico de óxido mixto. El método incluye las etapas de coprecipitar una solución que comprende una pluralidad de sales de metal, en donde los metales de las sales de metal se seleccionan del grupo que consiste de níquel, cobalto, manganeso, y combinaciones de los mismos, con una solución de hidróxido alcalino y amoníaco para formar un precipitado, filtrar el precipitado, lavar el precipitado, y secar el precipitado para formar el material precursor de hidróxido metálico de óxido mixto, en donde el material precursor se representa por una fórmula química de:



15 en donde

$0 < z < 0.1$;

$A=a, B=b+b', C=c+c'+c'', A+B+C = 1$ y $0 < A < 1, 0 < B < 1, 0 < C < 1$;

$D=d, E=e+e', F=f+f'+f'' D+E+F=1$ y $0 < D < 1, 0 < E < 1, 0 < F < 1$; y

$A < D, B > E, C > F$ y

20 el método se conduce a través de precipitación en primer y segundo reactores secuenciales.

La técnica anterior más relevante para la invención mencionada anteriormente son los documentos representados DE 102007 039471 A1 y WO 2007/019986. Los productos descritos en los documentos DE 102007039471 A1 y WO 2007/019986 no comprenden dos partes diferentes, mientras que esto es muy esencial en la presente invención. Tampoco los documentos en modo alguno sugieren dichos productos.

25 Las partículas de hidróxido metálico de óxido mixto formadas por el método tienen una estructura de gradiente en donde la relación molar de níquel, en comparación con cobalto y manganeso, está en la mayoría en la superficie; y una composición con una relación molar de metal que varía desde la superficie hacia el interior de las partículas con un tamaño de partícula promedio de 3-30 nm, área de superficie de 2-20 m²/g, y densidad aparente de 0.8-2.8 g/cm³. La morfología de la partícula de hidróxido metálico de óxido mixto se compone de partículas esféricas que
30 contienen partículas no esféricas.

Estas y otras ventajas y características novedosas de la presente invención, así como los detalles de una realización ilustrada de la misma, se comprenderán más plenamente a partir de la siguiente descripción.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1. es un patrón XRD de un precursor de NCM 111 de acuerdo con una realización de la invención;

35 La Figura 2. es una fotografía SEM de precursor de NCM 111 de acuerdo con una realización de la invención;

La Figura 3. es un espectro XPS de precursor de NCM 111 de acuerdo con una realización de la invención;

La Figura 4. es un patrón XRD de precursor de NCM 523 de acuerdo con una realización de la invención;

La Figura 5. es una fotografía SEM de precursor de NCM 523 de acuerdo con una realización de la invención;

40 La Figura 6. es un patrón XRD de precursor de NCM 111 precipitado en un reactor de acuerdo con una realización de la invención;

La Figura 7. es una fotografía SEM de precursor de NCM 111 precipitado en un reactor de acuerdo con una realización de la invención;

La Figura 8. es un patrón XRD de precursor de NCM 111 con tratamiento térmico posterior de acuerdo con una realización de la invención;

5 La Figura 9. es una fotografía SEM de precursor de NCM 111 con tratamiento térmico posterior de acuerdo con una realización de la invención;

La Figura 10. es un patrón XRD de precursor de NCM 523 precipitado con agente de reducción de acuerdo con una realización de la invención; y

10 La Figura 11. es una fotografía SEM de precursor de NCM 523 precipitado con agente de reducción de acuerdo con una realización de la invención;

Descripción detallada de la invención

En una realización, la invención se relaciona con precursores de hidróxido metálico de óxido mixto que se pueden utilizar para la preparación de materiales de cátodo de óxido metálico mixto de litio para las baterías de ión de litio secundarias y el método para elaborar dichos precursores de metal mezclado.

15 Para la preparación de los precursores de hidróxido metálico de óxido mixto, en un primer reactor, una solución salina, que incluye ya sea un sulfato o cloruro, que contiene níquel (Ni), cobalto (Co), y manganeso (Mn) que tiene una concentración de metal total en el rango de 1 - 2 mol/l se hace reaccionar de forma simultánea con un producto químico que contiene amoníaco, por ejemplo amoníaco acuoso, y una solución de hidróxido alcalino por ejemplo hidróxido de sodio, para precipitar >90%, pero menos del 100% de los metales disponibles en solución, en una
20 suspensión de reacción de hidróxido metálico de óxido mixto. Todas las soluciones se cargan por separado en el primer reactor. La suspensión de reacción se mezcla de forma vigorosa durante la primera reacción de precipitación. El precipitado formado en esta etapa tiene la fórmula química general de:



25 La solución de reacción que contiene este precipitado se transfiere de forma secuencialmente a un segundo reactor donde una cantidad adicional de una solución de hidróxido alcalino por ejemplo hidróxido de sodio, se agrega al precipitado fuera de los metales restantes de la solución. El precipitado formado en el segundo reactor tiene la fórmula química general de:



30 Dependiendo del método condiciones, el segundo precipitado se puede depositar sobre la superficie del primer precipitado.

En una realización del método de precipitación, el pH se puede controlar dentro del rango de 10-14. En aún otra realización, el pH se puede controlar dentro del rango de 11.5-12.5 con la exactitud de 0.05. En una realización del método de precipitación la relación molar de amoníaco: metal está en el rango de 0.10:3.00. En aún otra realización, la relación molar de amoníaco: metal está en el rango de 0.50:1.50 con una exactitud de 0.05. En una realización, el
35 método de precipitación se puede conducir dentro de un rango de temperatura de 30-90° C. En aún otra realización, el método de precipitación se puede conducir dentro de un rango de temperatura de 50-70° C con una exactitud de 0.1° C. En una realización, el tiempo de permanencia del método de precipitación está en el rango de 1 - 25 horas. En aún otra realización, el tiempo de permanencia del método de precipitación está en el rango de 5-15 horas.

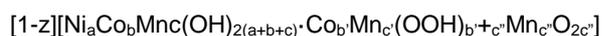
40 Se optimiza el diseño de los reactores y el mezclador para permitir un alto poder de mezcla. Esta etapa del método determina la mayoría de las propiedades físicas del hidróxido metálico de óxido mixto. Potencialmente uno o varios elementos de dopaje seleccionados del grupo de magnesio, aluminio, circonio y titanio se puede agregar como solución salina y coprecipitar con los otros metales en el primer y/o segundo reactor. Uno o más metales seleccionados de Ni, Co y Mn también se pueden agregar como solución salina en el segundo reactor para modificar la composición.

45 El precipitado final de la segunda reacción de precipitación se filtra de la solución, se lava con agua caliente y se seca.

La oxidación del hidróxido metálico mixto puede ocurrir durante el primer y/o segundo método de precipitación a partir de la presencia de aire residual en el interior de cada uno de los reactores secuenciales. No hay etapas

adicionales que incluyen la adición de agentes oxidantes o de reducción se utilizan para controlar el estado de oxidación del hidróxido metálico mixto durante los métodos de precipitación. Sin embargo, la oxidación adicional del hidróxido metálico mixto puede ocurrir durante el secado.

5 El hidróxido metálico de óxido mixto formado por el método de precipitación descrito aquí es un compuesto de fases aleadas de hidróxido oxidado donde el Ni tiene un estado de oxidación de 2+, Co tiene estados de oxidación de 2+,3+ y Mn tiene estados de oxidación de 2+,3+,4+. La fórmula general que describe el compuesto se muestra adelante en la ecuación 1:



10 Donde:

$$0 < z < 0.1$$

$$0 < A < 1, 0 < B < 1, 0 < C < 1 \text{ y } A+B+C = 1$$

$$A=a, B=b+b', C=c+c'+c''$$

$$0 < D < 1, 0 < E < 1, 0 < F < 1 \text{ y } D+E+F=1$$

15 $D=d, E=e+e', F=f+f'+f''$

En general, $A < D, B > E, C > F$ que significa el precipitado final tendrá una relación molar de Ni, en comparación con Co y Mn, que está en la mayoría en la superficie.

20 La estructura química y la composición se determina con la ayuda de la difracción de polvo de rayos X (XRD), fluorescencia de rayos X (XRF), espectroscopía de fotoemisión de rayos X (XPS) y por un método de titulación de yodo/ tiosulfato como se describe en Anal. Chim. Acta 28 (1963) 282. Usualmente, el XRD muestra la mezcla de hidróxido de (grupo de espacio # 164) y oxihidróxido (grupo de espacio # 166), así como material amorfo. Se ha utilizado XRF para analizar la composición voluminosa de los metales. El XPS se ha utilizado para analizar el estado de oxidación y el entorno de los metales más profundamente. En general, los iones $Ni^{2+}, Co^{2+}, Co^{3+}, Mn^{2+}, Mn^{3+}, Mn^{4+}$ así como pequeña cantidad de óxidos (<10%) adicionalmente se observan hidróxidos por XPS. La fase de
 25 óxido es MnO_2 . El estado de oxidación promedio (AZ) de los metales se determina por el método de titulación. El estado de oxidación promedio de los metales dependerá en gran medida de la composición química, pero las composiciones ricas en Ni tienen menor estado de oxidación promedio que aquellos de composiciones ricas en Mn, en general. El estado de oxidación promedio depende también de las etapas del método, en donde AZ es usualmente 2.0 a 2.2 después de precipitación, pero normalmente 2.1 a 2.9 después del secado dependiendo de la
 30 composición química.

Se ha determinado que las partículas formadas por el método de precipitación descrito aquí tienen una estructura de gradiente en donde la relación molar de Ni, en comparación con Co y Mn, está en la mayoría en la superficie, y una composición con una relación molar de metal que varía desde la superficie hacia el interior de las partículas. En la ecuación 1, z representa la capa externa precipitada en el segundo reactor. En condiciones de precipitación típicas,
 35 z es 0.02-0.03 que se traduce en la capa precipitada en el segundo reactor usualmente tiene 70-100 nm de profundidad. El compuesto de la superficie se debe a la velocidad de precipitación más lenta de Ni en comparación con aquellos de Co y Mn en la segunda reacción de precipitación. En una realización de la invención, el método se optimiza para la precipitación de partículas de hidróxido metálico de óxido mixto densas, puras. Dado que este método no utiliza una etapa de agente de reducción o de oxidación adicional, ofrece una forma económica de producir de alta densidad y partículas de precursor de metal mezcladas puras para los materiales de cátodo de LNCMO.
 40

La composición detallada de los precursores de hidróxido metálico de óxido mixto se puede determinar con la ayuda de XRD, XRF, XPS y la titulación. Por ejemplo, se observa en un precursor con una composición voluminosa completa que tiene una relación de Ni:Co:Mn de 1:1:1, con z = 0.02 tiene una composición de superficie donde la
 45 relación de Ni:Co:Mn fue 8:1:1 y la relación de $Co^{2+}:Co^{3+}$ y $Mn^{2+}:Mn^{3+}:Mn^{4+}$ de 2:3 y 7:6:6, respectivamente. Si se asumen estos estados de oxidación a través de las partículas, el precursor se puede describir por la siguiente fórmula:





Las partículas de hidróxido metálico de óxido mixto producidas por el método descrito anteriormente se analizan para diversas características físicas que incluyen el tamaño de partícula promedio (D50), la densidad aparente, el área de superficie, el nivel de sodio y sulfato, y la morfología general de las partículas. En una realización, se determinó que el tamaño de partícula promedio (D50), que se mide por difracción de láser, era controlable en el rango de 3-30 micras. En aún otra realización, se determinó que el tamaño de partícula promedio (D50), que se mide por difracción de láser, era controlable en el rango de 7-13 micras. En otra realización, la densidad aparente fue controlable en el rango de 0.8 a 2.8 g/cm³. En aún otra realización, la densidad aparente era controlable en el rango de 1.8 a 2.3 g/cm³. En una realización, se determinó que el área de superficie, que puede ser variada, estaba en el rango de 2 a 20 m²/g. En aún otra realización, se determinó que el área de superficie, que puede ser variada, estaba en el rango de 2-8 m²/g. En otra realización, el nivel de sodio es controlable menos de 500 ppm y el nivel de sulfato es menor de 0.8%. En aún otra realización más, el nivel de sodio es controlable menos de 300 ppm y el nivel de sulfato es menor de 0.6%. Se pueden controlar otras impurezas sobre la base de las soluciones de carga utilizadas durante el método de precipitación. Se determinó que la morfología de las partículas del hidróxido metálico de óxido mixto se compone de partículas esféricas y una pequeña cantidad de partículas no esféricas con un factor de forma <0.7 determinado a partir de fotografías SEM de sección transversal al medir los diámetros de partículas para dos direcciones perpendiculares.

Los siguientes Ejemplos ilustran la preparación de los hidróxidos metálicos de óxido mixto de acuerdo con el método de la invención, pero estos ejemplos no se consideran limitantes del alcance de esta invención. A menos que se indique lo contrario en los siguientes ejemplos y en otra parte de la especificación y reivindicaciones, todas las partes y porcentajes son en peso y todas las temperaturas son en grados Celsius.

EJEMPLOS

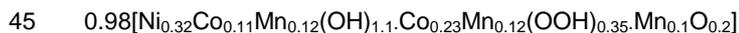
Formación de precursor metálico mixto oxidado de NCM 111

Ejemplo 1

La solución de sulfato de Ni:Co:Mn con la concentración total de metal de 2 mol/L y con una relación molar de Ni:Co:Mn de 1: 1: 1 se cargó en el primer reactor de precipitación. De forma simultánea, la solución de NH₃ con una concentración de 12 mol/L y una relación de amoníaco: metal de 1: 1, así como solución de NaOH con la concentración de 5 mol/L, se cargó en el reactor. El pH se mantuvo a 11.6 en el reactor al ajustar la velocidad de carga de NaOH. Las velocidades de carga de todas las soluciones se controlaron con el fin de mantener las condiciones ideales en el reactor. La temperatura se mantuvo constante a 70° C. Se introdujo mezcla vigorosa en el reactor. El tiempo de permanencia promedio del precipitado en el reactor fue de 20 horas.

La suspensión formada se transfirió secuencialmente a un segundo reactor donde se agregó NaOH adicional para precipitar los metales restantes de la solución y para lavar las impurezas de SO₄. Aproximadamente el 2% de los metales se precipitaron en este segundo reactor. La temperatura se mantuvo constante a 70° C. Se introdujo mezcla vigorosa en el reactor. El precipitado final se filtró a partir de la solución, se lavó con agua caliente y se secó a 105° C.

El precursor metálico mixto formado (NCM111) tenía una relación molar de metal por volumen de Ni: Co: Mn de 1: 1: 1 que se analizó por fluorescencia de rayos X (XRF). Las fases de hidróxido y oxihidróxido se observaron por difracción de rayos X a partir del precursor metálico mixto formado como se ve en la Figura 1. El oxihidróxido fue la fase principal. La espectroscopia de fotoemisión de rayos X (XPS) mostró que la composición de metal sobre la superficie es alta en níquel con una relación de Ni:Mn: Co de 8:1: 1 que contiene estados de oxidación de Ni²⁺, Co²⁺, Co³⁺, Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺. Se determinó que la relación de estados de oxidación Co²⁺: Co³⁺ y Mn²⁺: Mn³⁺: Mn⁴⁺ fue de 2: 3 y 7: 6: 6, respectivamente. Con z = 0.02 y asumiendo los mismos estados de oxidación a lo largo de las partículas, la fórmula para esta composición se puede describir como:



El tamaño de partícula promedio(D50) del precursor metálico mixto formado fue de 11.0 μm y la densidad aparente (TD) se midió a 2.2 g/cm³. Las impurezas de sodio y sulfato analizadas por el espectrómetro ICP fueron 250 ppm y 0.5%, respectivamente. Las fotografías SEM mostraron que las partículas de precursor metálico mixto formado fueron densas y compuestas principalmente de partículas esféricas con una pequeña fracción de partículas no esféricas que tienen un factor de forma <0.7 como se ve en la Figura 2.

5 El precursor de hidróxido metálico de óxido mixto formado se puede utilizar adicionalmente en la preparación del material de cátodo de óxido metálico mixto de litio. En la etapa de litación, el precursor de NCM 111 se mezcla íntimamente con Li_2CO_3 a una relación de Li/Me controlada en donde $\text{Me} = \text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn}$. Después de mezclar el material se calcinó a 1000°C durante 8 h en aire. La D50 y TD del $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ formado (LNCM111) fueron $11.0\ \mu\text{m}$ y $3.0\ \text{g/cm}^3$, respectivamente.

10 El precursor de hidróxido metálico de óxido mixto se elaboró de acuerdo con el Ejemplo 1 se analizó con XPS que tiene capacidades de aspersión catódica para perfiles de profundidad. Como se ve en la Figura 3, los resultados del análisis de XPS mostraron que el precursor metálico mixto tenía una composición de metal que cambia gradualmente desde la superficie hacia el interior de la partícula con una presencia de Ni^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} . La relación de metal de Ni: Co: Mn fue de 8: 1: 1 en la superficie de las partículas, pero aproximadamente 5: 2: 2 a una profundidad de alrededor de 80 nm por debajo de la superficie como se ve en la Tabla 1 adelante.

Tabla 1

Tiempo de aspersión (seg)	Profundidad estimada (nm)	Relación de Ni:Co:Mn
0	0	75:13:12
30	0.3	77:13:10
330	3.3	77:13:10
930	9.3	75:14:11
2130	21.3	71:16:13
3330	33.3	68:17:15
5730	57.3	60:21:19
8130	81.3	54:24:22

15 Los resultados anteriores indican que las partículas de precursor de hidróxido metálico de óxido mixto formadas tienen una compleja composición de fases mezcladas y estados de oxidación del metal con una estructura de gradiente en donde la relación molar de Ni, en comparación con Co y Mn, se encuentra en la mayoría en la superficie, y una composición con una relación molar de metal que varía desde la superficie hacia el interior de las partículas.

Formación de Precursor metálico mixto oxidado de NCM 523

20 Ejemplo 2

25 La solución de sulfato de Ni: Mn: Co con la concentración de metal total de 2 mol/L y con relación molar de Ni: Co: Mn de 5: 2: 3 se cargó en el primer reactor de precipitación. De forma simultánea, solución de NH_3 con una concentración de 12 mol/L y una relación de amoníaco: metal de 1: 1, así como una solución de NaOH con la concentración de 5 mol/L, se cargó en el reactor. El pH se mantuvo a 11.7 en el reactor al ajustar la velocidad de carga de NaOH. Las velocidades de carga de todas las soluciones se controlaron con el fin de mantener las condiciones ideales en el reactor. La temperatura se mantuvo constante a 70°C . Se introdujo mezcla vigorosa en el reactor. El tiempo de permanencia promedio del precipitado en el reactor fue de 5 horas.

30 La suspensión formada se transfirió secuencialmente a un segundo reactor donde se agregó NaOH adicional para precipitar el metal restante de solución y lavar las impurezas de SO_4 . aproximadamente el 3% de los metales se precipitaron en este segundo reactor. La temperatura se mantuvo constante a 70°C . Se introdujo mezcla vigorosa en el reactor. El precipitado final se filtró de la solución, se lavó con agua caliente y se secó en aire a 105°C .

35 El precursor de hidróxido metálico de óxido mixto formado (NCM523) tenía una relación molar de metal por volumen de Ni: Co: Mn de 5: 2: 3 que se analizó mediante XRF. Las fases hidróxido y oxihidróxido se observaron mediante difracción de rayos X a partir del precursor metálico mixto formado tal como se ve en la Figura 4. El hidróxido fue la fase principal. El análisis de XPS mostró que las partículas de precursor metálico mixto tenían una composición de

metal en donde la relación de Ni: Co: Mn fue de 8: 1: 1 en la superficie con una presencia de Ni^{2+} , Co^{2+} , Co^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} y Mn^{4+} .

5 El tamaño de partícula promedio del precursor metálico mixto formado (D50) fue de 10.0 μm y la densidad aparente (TD) se midió en 2.0 g/cm^3 . Las impurezas de sodio y sulfato analizadas por el espectrómetro ICP fueron 150 ppm y 0.5%, respectivamente. Como se ve en la Figura 5, las fotografías de SEM también mostraron que las partículas de precursor metálico mixto formado fueron densas y compuestas por partículas esféricas con partículas no esféricas.

Los resultados anteriores indican que las partículas de precursor de hidróxido metálico de óxido mixto formadas tienen una composición compleja de fases mezcladas y estados de oxidación del metal en donde la relación molar de Ni, en comparación con Co y Mn, está en la mayoría en la superficie.

10 Formación de Primer Precursor metálico mixto oxidado de NCM 111 Comparativo

Ejemplo 3

15 La solución de sulfato de Ni: Co: Mn con la concentración de metal total de 2 mol/L y una relación molar de Ni: Co: Mn de 1: 1: 11 se cargó en el primer reactor de precipitación. De forma simultánea, la solución de NH_3 con una concentración de 12 mol/L y una relación de amoníaco: metal de 1: 1, así como una solución de NaOH con concentración de 5 mol/L, se cargó en el reactor. El pH se mantuvo a 13.2 en el reactor al ajustar la velocidad de carga de NaOH. El pH elevado facilitó la precipitación de sustancialmente todos los metales en el primer reactor. Las velocidades de carga de todas las soluciones se controlaron con el fin de mantener las condiciones ideales en el reactor. La temperatura se mantuvo constante a 70° C. Se introdujo mezcla vigorosa en el reactor. El tiempo de permanencia promedio del precipitado en el reactor fue de 20 horas. El precipitado final se filtró de la solución, se lavó con agua caliente y se secó a 105° C.

20 El precursor metálico mixto formado (NCM111) tenía una relación molar de metal por volumen de Ni: Co: Mn de 1: 1: 1 que se analizó mediante XRF. Como se ve en la Figura 6, se observaron las fases de hidróxido y oxihidróxido mediante difracción de rayos X a partir del precursor metálico mixto formado. Las reflexiones del patrón de XRD eran débiles y amplias que indican menos material cristalino en comparación con el Ejemplo 1.

25 Se determinó que el D50 del precursor metálico mixto formado fue de 4.0 μm y se midió la densidad aparente que es 0.8 g/cm^3 . Se determinó que las impurezas de sodio y sulfato analizadas por el espectrómetro ICP fueron 300 ppm y 0.5%, respectivamente. Las fotografías SEM, como se ve en la Figura 7, mostraron que las partículas de precursor metálico mixto formadas no fueron densas y estaban compuestas principalmente por partículas no esféricas irregulares.

30 El material precipitado en un reactor tiene una densidad mucho más baja y tamaño de partícula más pequeño que aquella del Ejemplo 1. Adicionalmente, las partículas resultantes son menos esféricas que aquellas del Ejemplo 1. Este resultado indica que las propiedades del precursor son benéficas al utilizar el proceso de precipitación secuencial de dos etapas descrito en el Ejemplo 1.

Formación del Segundo Precursor metálico mixto oxidado NCM 111 Comparativo

35 Ejemplo 4

40 La solución de sulfato de Ni: Co: Mn con la concentración de metal total de 2 mol/L y con una relación molar de Ni: Co: Mn de 1: 1: 1 se cargó en el primer reactor de precipitación. De forma simultánea, la solución de NH_3 con una concentración de 12 mol/L y una relación de amoníaco: metal de 1: 1, así como una solución de NaOH con la concentración de 5 mol/L, se cargó en el reactor. El pH se mantuvo a 11.6 en el reactor al ajustar la velocidad de carga de NaOH. Las velocidades de carga de todas las soluciones se controlaron con el fin de mantener las condiciones ideales en el reactor. La temperatura se mantuvo constante a 70° C. Se introdujo mezcla vigorosa en el reactor. El tiempo de permanencia promedio fue de 20 horas.

45 La suspensión formada se transfirió secuencialmente a un segundo reactor donde se agregó NaOH adicional para precipitar el metal restante de la solución y para lavar las impurezas de SO_4 . Aproximadamente el 2% de los metales se precipitaron en este segundo reactor. La temperatura se mantuvo constante a 70° C. Se introdujo mezcla vigorosa en el reactor. El precipitado final se filtró de la solución, se lavó con agua caliente y se secó a 105° C. El precursor seco luego se sometió a una etapa de oxidación adicional mediante tratamiento térmico a 120° C para formar un precursor de oxihidróxido.

50 El precursor metálico mixto formado (NCM111) tenía una relación molar de metal por volumen de Ni: Co: Mn de 1: 1: 1 que se analizó por fluorescencia de rayos X (XRF). Como se ve en la Figura 8, principalmente, se observó la fase de oxihidróxido mediante XRD a partir del precursor metálico mixto formado. Cuando se compara con el material

preparado en el Ejemplo 1, debido a la etapa de tratamiento térmico, las reflexiones en $\sim 33^\circ$, $\sim 39^\circ$ y $\sim 52^\circ$ para este material fueron menos intensas y la reflexión en $\sim 48^\circ$ más intensa que indica la disminución en la cantidad de hidróxido y aumento de la cantidad de oxihidróxido, respectivamente.

5 El tamaño de partícula promedio del precursor de oxihidróxido metálico mixto formado tal como se forman metálico mixto (D50) fue de $11.0 \mu\text{m}$ y se midió la densidad aparente que es 2.4 g/cm^3 . Las impurezas de sodio y sulfato analizadas por el espectrómetro ICP fueron 250 ppm y 0.5%, respectivamente. Como se ve en la Figura 9, las fotografías SEM mostraron que las partículas de precursor de oxihidróxido metálico mixto formadas fueron densas y tenían principalmente morfología esférica.

10 El precursor de oxihidróxido metálico mixto formado se utilizó en la preparación de un material de cátodo de óxido metálico mixto de litio. En la etapa de litación, el precursor NCM111 se mezcló íntimamente con Li_2CO_3 utilizando la misma relación de Li/Me como en el Ejemplo 1. Después de mezclar, el material mezclado se calcinó a 1000°C durante 8 horas en el aire. El tamaño de partícula promedio y la densidad aparente del $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ formado (LNCMO) fueron $11.0 \mu\text{m}$ y 3.0 g/cm^3 , respectivamente. Cuando se compara con el Ejemplo 1, las propiedades físicas de LNCMO eran las mismas a pesar de que el tratamiento térmico de oxidación aumenta la densidad
15 aparente del precursor NCM en 0.2 g/cm^3 . Este resultado indica que una litación antes de la etapa de oxidación adicional no proporciona un beneficio al LNCMO al utilizar el precursor elaborado con los dos procesos de precipitación secuencial como se describe en el Ejemplo 1.

Formación del primer precursor metálico mixto oxidado NCM 523 comparativo

Ejemplo 5

20 La solución de sulfato de Ni: Co: Mn con la concentración de metal total de 2 mol/L y una relación molar de Ni: Co: Mn de 5: 2: 3 se cargó en el primer reactor de precipitación. De forma simultánea, la solución de NH_3 con una concentración de 12 mol/L y una relación de amoníaco: metal de 1: 1, así como una solución de NaOH con la concentración de 5 mol/L, se cargó en el reactor. El pH se mantuvo a 11.7 en el reactor al ajustar la velocidad de
25 carga de NaOH. Se agregó hidrazina en aproximadamente 0.1% moles a partir de metales como el agente de reducción en el reactor. Las velocidades de carga de todas las soluciones se controlaron con el fin de mantener las condiciones ideales en el reactor. La temperatura se mantuvo constante a 70°C . Se introdujo mezcla vigorosa en el reactor. El tiempo de permanencia promedio del precipitado en el reactor fue de 5 horas.

30 La suspensión formada se transfirió secuencialmente a un segundo reactor donde se agregó NaOH adicional para precipitar el metal restante de la solución y para lavar las impurezas de SO_4 . Aproximadamente 3% de los metales se precipitaron en este segundo reactor. La temperatura se mantuvo constante a 70°C . Se introdujo mezcla vigorosa en el reactor. El precipitado final se filtró de la solución, se lavó con agua caliente y se secó a 105°C .

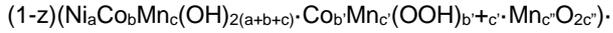
El precursor metálico mixto formado (NCM523) tenía una relación molar de metal por volumen de Ni: Co: Mn de 5: 2: 3 que se analizó mediante XRF. Como se ve en la Figura 10, se observaron ambas fases de hidróxido y oxihidróxido mediante la XRD a partir del precursor metálico mixto formado. El hidróxido fue la fase principal.

35 El tamaño de partícula promedio del precursor metálico mixto formado fue de $10 \mu\text{m}$ y se midió la densidad aparente de 2.0 g/cm^3 . Las impurezas de sodio y sulfato analizadas por el espectrómetro ICP fueron 150 ppm y 0.5%, respectivamente. Como se ve en la Figura 11, las fotografías de SEM mostraron que las partículas de precursor metálico mixto formadas fueron densas y esféricas pero que contienen partículas no esféricas.

40 Las propiedades físicas e impurezas del precursor NCM 523 son las mismas que aquellas en el Ejemplo 2. Este resultado indica que no es necesaria la adición del agente de reducción y no se beneficia de las propiedades del precursor al utilizar el proceso de dos precipitaciones secuenciales descrito en el Ejemplo 2.

REIVINDICACIONES

1. Un material precursor de hidróxido metálico de óxido mixto representado por la fórmula química:



5 en donde

$$0 < z < 0.1;$$

$$A=a, B=b+b', C=c+c'+c'', A+B+C = 1 \text{ y } 0 < A < 1, 0 < B < 1, 0 < C < 1;$$

$$D=d, E=e+e', F=f+f+f'' D+E+F=1 \text{ y } 0 < D < 1, 0 < E < 1, 0 < F < 1; \text{ y}$$

$$A < D, B > E, C > F, \text{ en donde}$$

10 el material precursor comprende partículas esféricas y no esféricas que tienen una superficie y un interior, y las partículas tienen una estructura de gradiente en donde una relación molar de Ni, en comparación con Co y Mn, está en la mayor parte en la superficie, y una composición con una relación molar de metal que varía desde la superficie hacia el interior de las partículas.

15 2. El material precursor de la reivindicación 1, en donde la superficie de las partículas tiene una relación de Ni:Co:Mn de aproximadamente 8:1:1.

3. El material precursor de la reivindicación 1, en donde las partículas se dopan con por lo menos un ión de metal seleccionado del grupo que consiste de Mg, Al, Zr, Ti, Ni, Co, y Mn.

4. El material precursor de la reivindicación 1, en donde el material precursor tiene un tamaño de partícula promedio (D50) en el rango de 3-30 micras.

20 5. El material precursor de la reivindicación 4, en donde el material precursor tiene un tamaño de partícula promedio (D50) en el rango de 7-13 micras.

6. El material precursor de la reivindicación 1, en donde el material precursor tiene una densidad aparente en el rango de 0.8-2.8 g/cm³.

25 7. El material precursor de la reivindicación 6, en donde el material precursor tiene una densidad aparente en el rango de 1.8-2.3 g/cm³.

8. El material precursor de la reivindicación 1, en donde el material precursor tiene un área de superficie en el rango de 2-20 m²/g.

9. El material precursor de la reivindicación 8, en donde el material precursor tiene un área de superficie en el rango de 2-8 m²/g.

30 10. El material precursor de la reivindicación 1, en donde un nivel de sodio dentro del material precursor es menor de 500 ppm.

11. El material precursor de la reivindicación 10, en donde un nivel de sodio dentro del material precursor es menor de 300 ppm.

35 12. Un material activo de cátodo litiado para baterías de ión de litio preparado con el material precursor de la reivindicación 1.

13. Un método para preparar un material precursor de hidróxido metálico de óxido mixto que comprende las etapas de:

40 coprecipitar una solución que comprende una pluralidad de sales de metal, en donde los metales de las sales de metal se seleccionan del grupo que consiste de níquel, cobalto, manganeso, y combinaciones de los mismos, con una solución de hidróxido alcalino y amoníaco para formar un precipitado;

filtrar el precipitado;

lavar el precipitado; y

secar el precipitado para formar el material precursor de hidróxido metálico de óxido mixto, en donde el material precursor se representa por una fórmula química de:

$$5 \quad (1-z)(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{OH})_{2(a+b+c)} \cdot \text{Co}_b\text{Mn}_{c'}(\text{OOH})_{b'+c''} \cdot \text{Mn}_{c''}\text{O}_{2c''}) \cdot$$

$$z(\text{Ni}_d\text{Co}_e\text{Mn}_f(\text{OH})_{2(d+e+f)} \cdot \text{Co}_e\text{Mn}_{f'}(\text{OOH})_{e'+f''} \cdot \text{Mn}_{f''}\text{O}_{2f''}),$$

en donde

$$0 < z < 0.1;$$

$$A=a, B=b+b', C=c+c'+c'', A+B+C = 1 \text{ y } 0 < A < 1, 0 < B < 1, 0 < C < 1;$$

$$10 \quad D=d, E=e+e', F=f+f+f'' \text{ D+E+F=1 y } 0 < D < 1, 0 < E < 1, 0 < F < 1; \text{ y } A < D, B > E, C > F, \text{ y}$$

el método se conduce a través de precipitación en primer y segundo reactores secuenciales.

14. El método de la reivindicación 13, en donde por lo menos 90%, pero menos del 100% de los metales se precipitan en el primer reactor.

15. El método de la reivindicación 13, en donde por lo menos un ión de metal seleccionado del grupo que consiste de Mg, Al, Zr, y Ti se agregan en el primer reactor secuencial y/o por lo menos un ión de metal seleccionado del grupo que consiste de Mg, Al, Zr, Ti, Ni, Co, y Mn se agregan en el segundo reactor secuencial para modificar la composición del precipitado.

16. El método de la reivindicación 13, en donde el hidróxido alcalino mantiene la solución a un pH en el rango de aproximadamente 11-13.

20. 17. El método de la reivindicación 13, en donde el material precursor comprende partículas esféricas y no esféricas que tienen una superficie y un interior.

18. El método de la reivindicación 17, en donde las partículas tienen una estructura de gradiente en donde una relación molar de Ni, en comparación con Co y Mn, está en la mayoría en la superficie, y una composición con una relación molar de metal que varía desde la superficie hacia el interior de las partículas.

25. 19. El método de la reivindicación 18, en donde la superficie de las partículas tiene una relación de Ni:Co:Mn de aproximadamente 8:1:1.

20. El método de la reivindicación 17, en donde el amoníaco es un agente formador de complejos que estabiliza el crecimiento de las partículas.

30. 21. El método de la reivindicación 13, en donde la relación molar de amoníaco: metal de la solución está en el rango de aproximadamente 0.1-3.0.

22. El método de la reivindicación 21, en donde la relación molar de amoníaco: metal de la solución está en el rango de aproximadamente 0.5-1.5.

23. El método de la reivindicación 13, en donde la coprecipitación se conduce a una temperatura en los reactores a una temperatura en el rango desde aproximadamente 50-70° C.

35. 24. El método de la reivindicación 13, en donde el material precursor tiene un tamaño de partícula promedio (D50) en el rango de 3-30 micras.

25. El método de la reivindicación 24, en donde el material precursor tiene un tamaño de partícula promedio (D50) en el rango de 7-13 micras.

40. 26. El método de la reivindicación 13, en donde el material precursor tiene una densidad aparente en el rango de 0.8-2.8 g/cm³.

ES 2 586 622 T3

27. El método de la reivindicación 26, en donde el material precursor tiene una densidad aparente en el rango de 1.8-2.3 g/cm³.
28. El método de la reivindicación 13, en donde el material precursor tiene un área de superficie en el rango de 2-20 m²/g.
- 5 29. El método de la reivindicación 28, en donde el material precursor tiene un área de superficie en el rango de 2-8 m²/g.
30. El método de la reivindicación 13, en donde un nivel de sodio dentro del material precursor es menor de 500 ppm.
- 10 31. El método de la reivindicación 30, en donde un nivel de sodio dentro del material precursor es menor de 300 ppm.

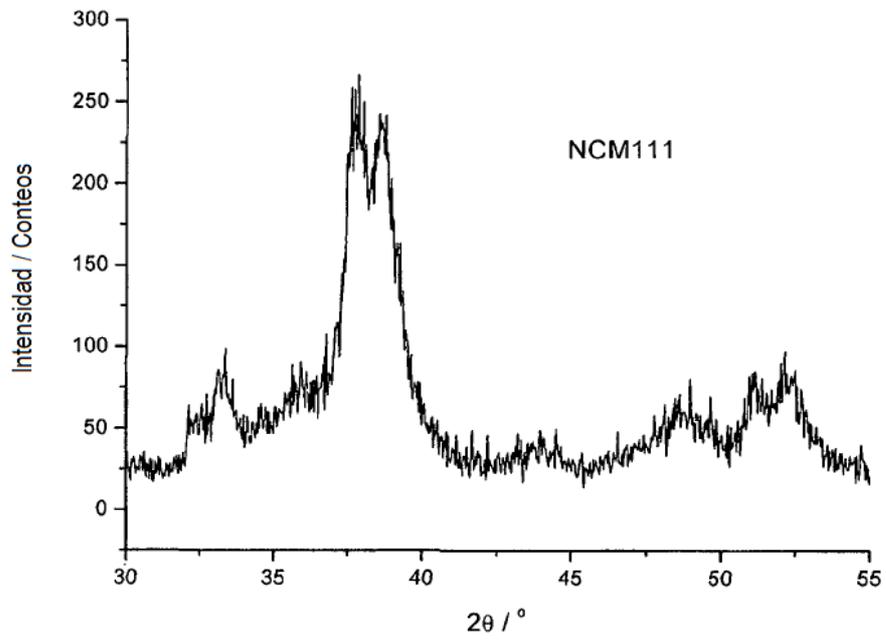


FIG. 1

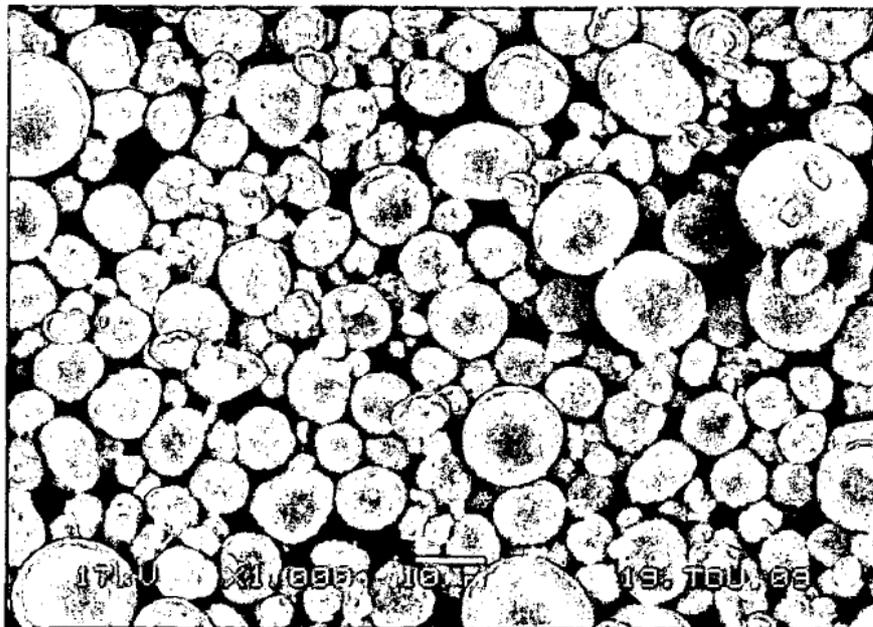


FIG. 2

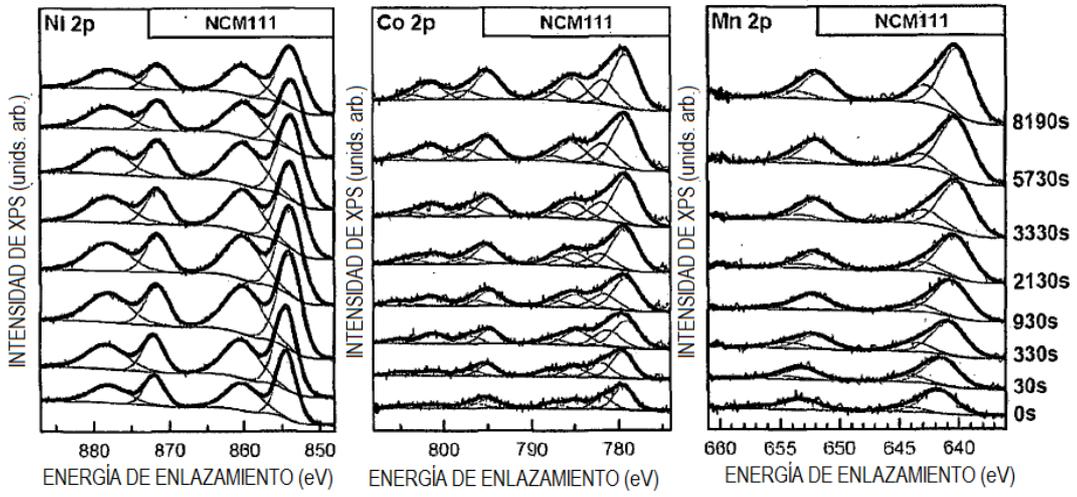


FIG. 3

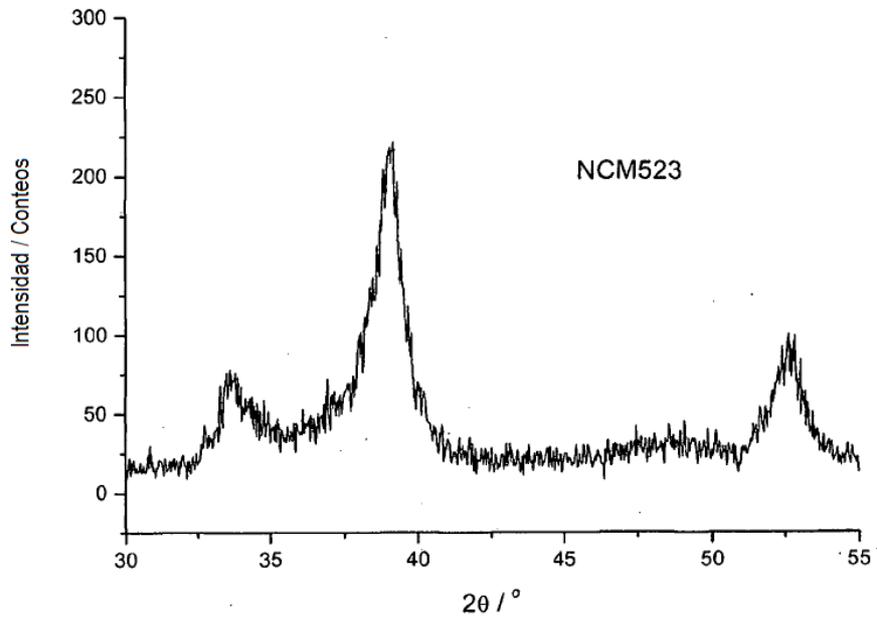


FIG. 4

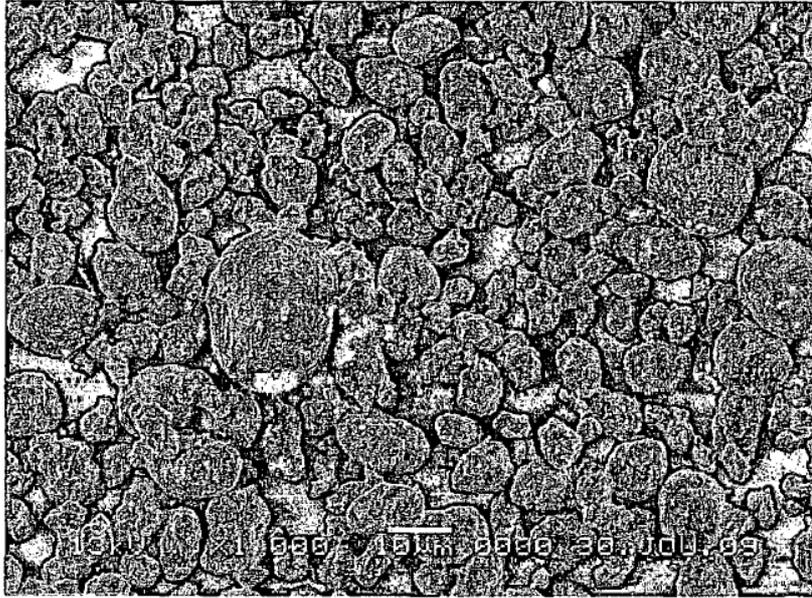


FIG. 5

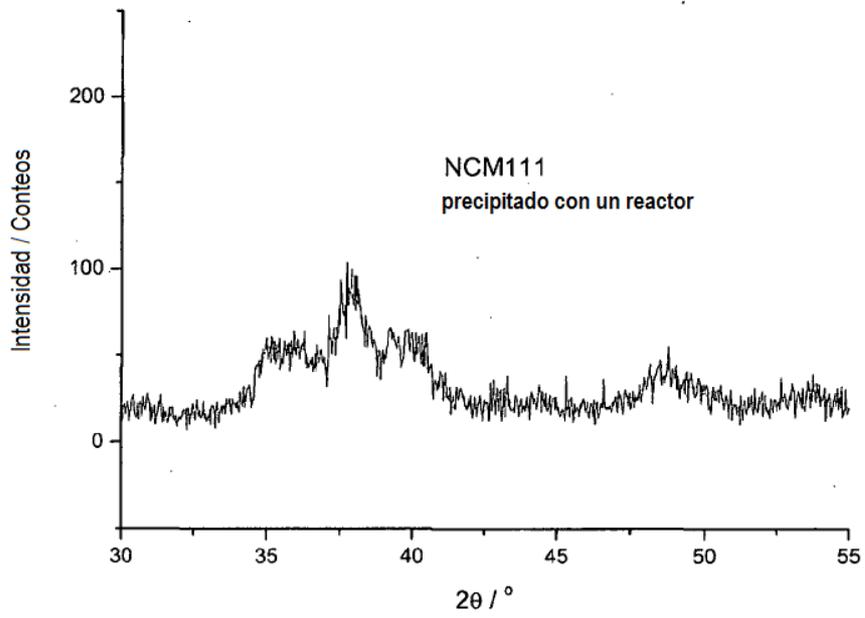


FIG. 6

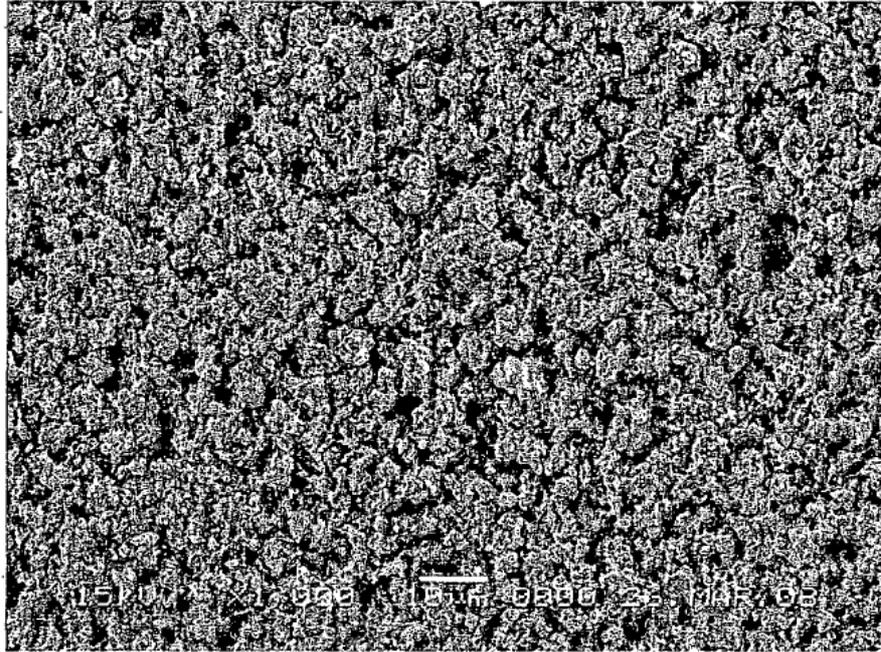


FIG. 7

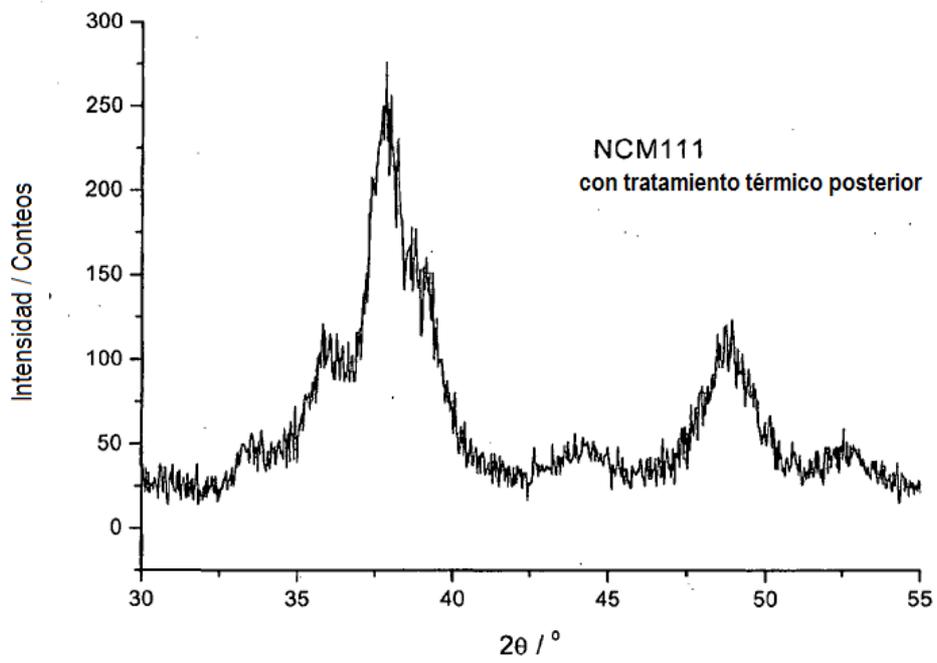


FIG. 8

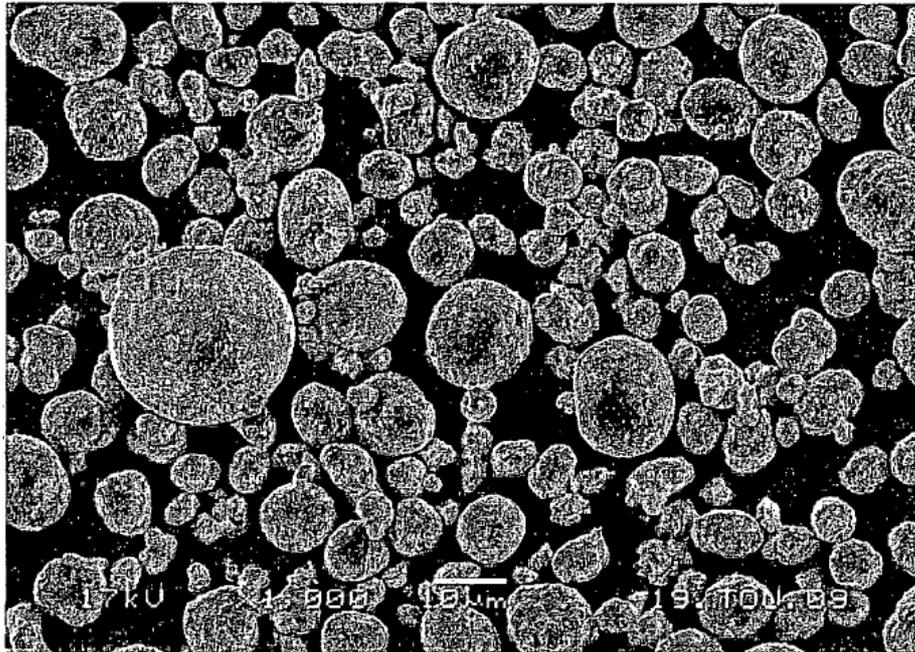


FIG. 9

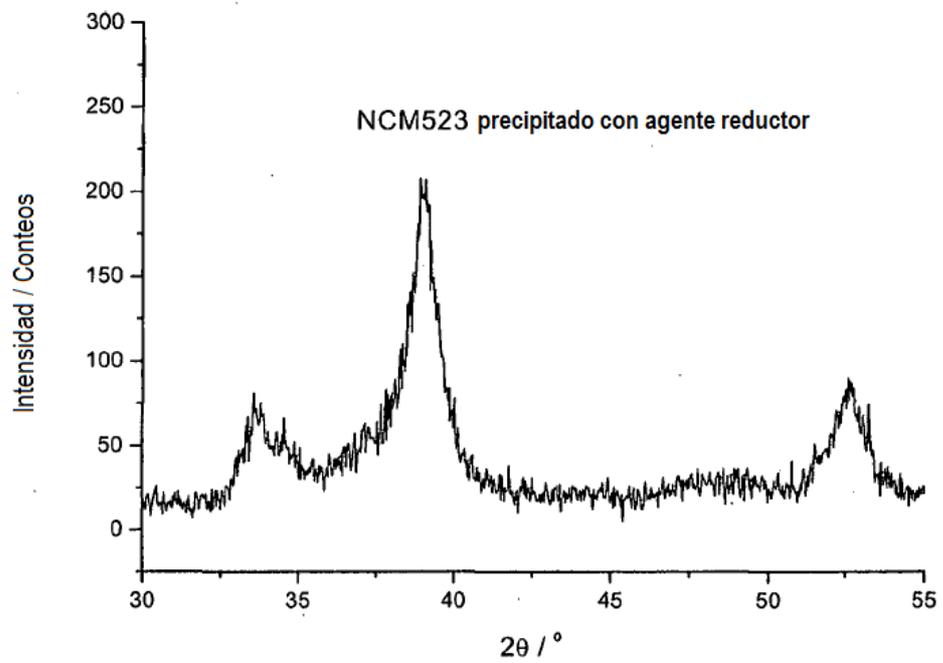


FIG. 10

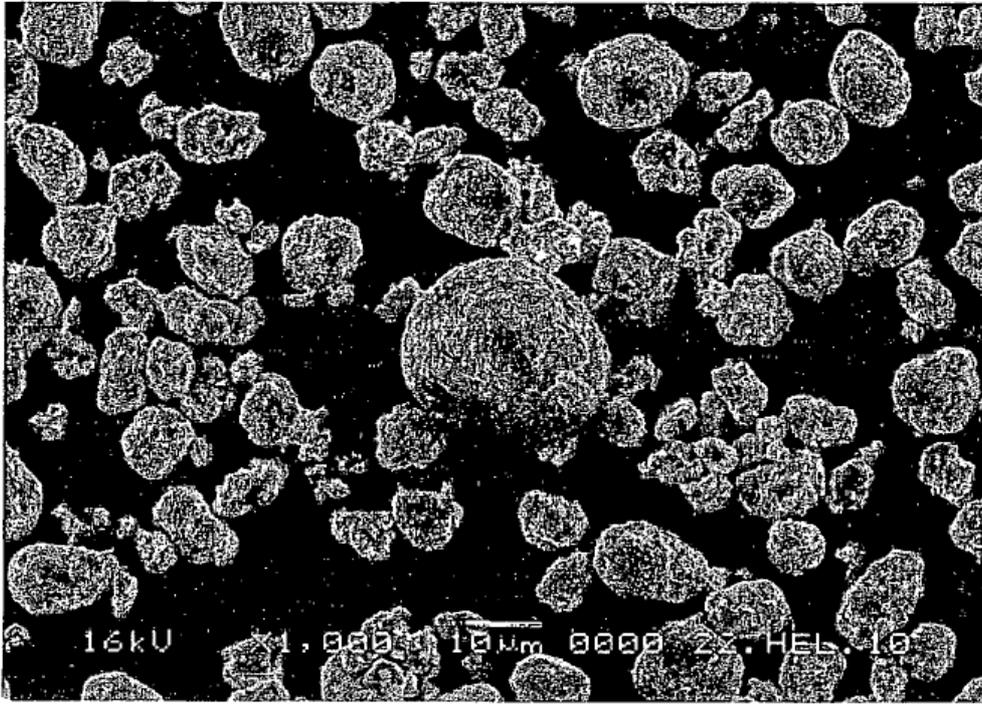


FIG. 11