

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 646**

51 Int. Cl.:

H01M 4/505 (2010.01)

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.02.2011 PCT/JP2011/053823**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.09.2011 WO11105361**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.02.2011 E 11747322 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2541653**

54 Título: **Polvo de partículas precursoras de sustancia activa para un electrodo activo, polvo en partículas de sustancia activa para un electrodo positivo y batería secundaria de electrolito no acuoso**

30 Prioridad:
23.02.2010 JP 2010037771

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.02.2017

73 Titular/es:
**TODA KOGYO CORPORATION (100.0%)
1-4, Meijishinkai
Otake-shi, Hiroshima 739-0652, JP**

72 Inventor/es:
**YAMAMOTO, MANABU;
NISHIKAWA, DAISUKE;
ISHIZAKI, KAZUTOSHI;
SASAKI, OSAMU y
SADAMURA, HIDEAKI**

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 599 646 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).

DESCRIPCION

Polvo de partículas precursoras de sustancia activa para un electrodo activo, polvo en partículas de sustancia activa para un electrodo positivo y batería secundaria de electrolito no acuoso

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a excelentes partículas de sustancias activas para un electrodo positivo (cátodo) para baterías secundarias de electrolitos no acuosos que pueden exhibir un alto voltaje de descarga y una gran capacidad de descarga.

Antecedentes de la técnica

- 10 Con el reciente y rápido desarrollo de los dispositivos electrónicos móviles y sin cable tal como dispositivos audiovisuales (AV) y ordenadores personales, existe una demanda en aumento de baterías secundarias que tengan un tamaño pequeño, un peso ligero y una alta densidad energética como una fuente de energía para hacer funcionar estos dispositivos electrónicos. También, en consideración con el medio ambiente, recientemente se han desarrollado y puestos en práctica coches eléctricos y coches híbridos, de modo que hay una demanda en aumento de baterías secundarias de litio usadas en aplicaciones de gran tamaño que tengan excelentes características de almacenamiento. Bajo estas circunstancias, se han observado baterías secundarias de iones litio de alta energía que tienen ventajas como un alto voltaje de descarga y una gran capacidad de descarga. En particular, con el fin de aplicar las baterías secundarias de iones litio a herramientas eléctricas, vehículos eléctricos o similares en los cuales se necesitan características de ciclos rápidos de carga/descarga, se ha requerido que las baterías secundarias de iones litio presenten excelentes características de velocidad.

- 20 Hasta el momento, como sustancias activas para electrodos positivos para baterías secundarias de iones litio que presentan un grado de voltaje de 4V, se conocen generalmente de LiMn_2O_4 que tienen una estructura de tipo espinela, LiMnO_2 que tiene una estructura en capas tipo zigzag, LiCoO_2 y LiNiO_2 que tienen una estructura de sal de roca en capas, o similares. Entre las baterías secundarias que usan estas sustancias activas, se han puesto de manifiesto las baterías secundarias de iones litio que usan LiNiO_2 por su gran capacidad de descarga.

- 25 Sin embargo, el LiNiO_2 tiende a presentar un bajo voltaje de descarga y tiende a deteriorarse su estabilidad térmica al cargarse al igual que sus características de ciclo y características de velocidad, y, por lo tanto, se requiere mejorar sus propiedades. Además, cuando se somete el LiNiO_2 a una carga de alto voltaje para obtener una alta capacidad, tiende a surgir el problema de que su estructura se rompe.

- 30 Además, el LiMnO_2 es excelente en características de velocidad y características de ciclo, pero presenta un voltaje de descarga y capacidad de descarga bajos, y por lo tanto difícilmente tiende a proporcionar una sustancia activa para un electrodo positivo de alta energía.

- 35 En los últimos años, se han observado sustancias activas para un electrodo positivo que tienen un alto voltaje de descarga. Los ejemplos típicos de las sustancias activas para un electrodo positivo conocidas que tienen un alto voltaje de descarga incluyen $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, LiCoMnO_4 , $\text{Li}_{1,2}\text{Cr}_{0,4}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1,2}\text{Cr}_{0,4}\text{Ti}_{0,4}\text{O}_4$, LiCoPO_4 , LiFeMnO_4 y LiNiVO_4 .

- Entre estos materiales, el $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ tiene un alto voltaje de descarga cuya región del plateau de descarga está presente en el intervalo de no menos de 4,5V, y es excelente en características de velocidad y características de ciclo. Por lo tanto, el $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ se ha puesto de manifiesto especialmente como una sustancia activa para un electrodo positivo de próxima generación (Documento de Patente 1).

- 40 Desde hace muchos años hay una demanda continua de sustancias activas para un electrodo positivo que tengan una mayor capacidad. Como las sustancias activas para un electrodo positivo usadas en la presente invención, existe también la misma demanda anterior.

En el Documento de Patente 2, se ha intentado mejorar las propiedades de los compuestos de Li-Ni-Mn añadiéndoles Sr, Y, Zr, Ru, Rh, Pd, Ba, Hf, Ta, W, etc.

- 45 En el Documento de Patente 3, se describe tal intento de sintetizar una solución de Ni-Mn que tiene una mayor uniformidad usando un nitrato para la síntesis de uno de sus precursores y usando un polímero como un vehículo de iones para reducir de este modo una fase de impurezas diferente de la estructura de tipo espinela de Ni-Mn.

El documento WO 2004/064180 A1 describe un material para un electrodo positivo de batería secundaria de litio y un procedimiento para producirlo.

- 50 Sin embargo, las sustancias activas para un electrodo positivo convencionalmente conocidas en la técnica todavía fracasan en presentar una suficientemente alta capacidad de descarga y por consiguiente satisfacer el requerimiento de reducción de tamaño.

Documentos de la técnica anterior

Documentos de patente

Documento de Patente 1: Solicitud de aplicación japonesa abierta a inspección pública (KOKAI) No. 9-147867

Documento de Patente 2: Solicitud de aplicación japonesa abierta a inspección pública (KOKAI) No. 2005-322480

5 Documento de Patente 3: Solicitud de aplicación japonesa abierta a inspección pública (KOKAI) No. 2001-185148

Sumario de la invención**Problema a solucionar por la invención**

10 Actualmente, se requiere claramente proporcionar una sustancia activa para un electrodo positivo de alta energía para baterías secundarias de electrolitos no acuosos que tenga un alto voltaje de descarga y sea excelente en capacidad de descarga. Sin embargo, hasta ahora no se ha obtenido la sustancia activa para un electrodo positivo capaz de satisfacer plenamente los anteriores requerimientos.

15 En consecuencia, un objetivo de la presente invención es proporcionar partículas de sustancia activa para un electrodo positivo para baterías secundarias de electrolitos no acuosos que tengan un alto voltaje de descarga y sean excelentes en capacidad de carga y capacidad de descarga, y una batería secundaria de electrolitos no acuosos que comprenda las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

Medios para solucionar el problema

20 De acuerdo con la presente invención, se han proporcionado partículas de sustancia activa para un electrodo positivo que comprenden un compuesto que tiene una estructura de tipo espínela que comprende al menos Li, Ni y Mn, y donde su relación molar de Li / (Ni + Mn) es 0,3 a 0,65, el contenido de Ni es 5 a 25% en peso, el contenido de Na es 0,05 a 1,9% en peso y el contenido de S es 0,0005 a 0,16% en peso, y la suma del contenido de Na y el contenido de S es 0,09 a 1,9005% en peso (Invención 1).

25 También, de acuerdo con la presente invención, se han proporcionado partículas de sustancia activa para un electrodo positivo como se describen en la anterior Invención 1, donde el compuesto que tiene una estructura de tipo espínela está representado por la fórmula: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ donde x está dentro del intervalo de 0,2 a 0,92 ($0,2 \leq x \leq 0,92$) (Invención 2).

También, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tal como se han descrito en la Invenciones anteriores 1 ó 2, donde las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tienen un área superficial específica de 0,05 a 20 m^2/g medidos por el método BET (Invención 3).

30 También, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tal como se describen en las Invenciones 1 a 3, donde las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo comprenden partículas secundarias en forma de partículas primarias agregadas que tienen un diámetro medio de partícula secundaria de 1 a 50 μm (Invención 4).

35 También, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tal como se describen en la Invención 1 a 4, donde la distribución de tamaño de partícula de las partículas secundarias es tal que D10%/D50% es 0,1 a 1,0 y D90%/D50% es 1,0 a 2,8 (Invención 5).

También, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tal como se describen en la Invención 1 a 5, donde el diámetro medio de partícula primaria de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es más de 10 μm (Invención 6).

40 Además, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas precursoras que comprenden, como componente principal, un carbonato mixto que comprende al menos Ni y Mn y tienen un contenido de Ni de 3 a 18% en peso, un contenido de Na de 0,05 a 1,5% en peso y un contenido de S de 0,0005 a 0,12% en peso, una suma del contenido de Na y del contenido de S que está entre 0,07 a 1,6% en peso (Invención 7).

45 También, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas precursoras tal como se ha descrito en la anterior Invención 7, donde el carbonato mixto está representado por la fórmula: $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$ donde x está dentro del intervalo de 0,1 a 0,46 ($0,1 \leq x \leq 0,46$) (Invención 8).

También, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas precursoras tal como se describen en cualquiera de las Invenciones anteriores 7 u 8, donde la distribución de tamaño de partícula de las partículas secundarias es tal que D10%/D50% es 0,1 a 1,0 y D90%/D50% es 1,0 a 2,8 (Invención 9).

50 También, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas precursoras tal como se describen en una cualquiera de las Invenciones anteriores 7 a 9, donde el diámetro medio de partícula de las partículas es 1 a 50

μm y donde las partículas tienen un área superficial específica BET de 3 a 150 m^2/g (Invención 10).

5 También, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tal como se describen en una cualquiera de las Invenciones anteriores 1 a 6 que se obtienen mezclando las partículas precursoras tal como se describe en una cualquiera de las anteriores Invenciones 7 a 10 con un compuesto de litio, y luego se calcina la mezcla resultante en un intervalo de temperatura de 500 a 1300°C (Invención 11).

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un electrodo positivo que comprende partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tal como se describen en una cualquiera de las Invenciones anteriores 1 a 6 ó 11, un agente conductor y un aglutinante (Invención 12).

10 Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo que comprende las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tal como se describe en una cualquiera de las Invenciones anteriores 1 a 6 u 11 (Invención 13).

15 Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona el uso de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tal como se describen en una cualquiera de las Invenciones anteriores 1 a 6 u 11 en una batería secundaria de electrolito no acuoso (Invención 14).

Efecto de la invención

Las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención pueden presentar un alto voltaje de descarga y una gran capacidad de descarga y de este modo pueden usarse adecuadamente como partículas de sustancia activa para un electrodo positivo para baterías secundarias no acuosas.

20 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un diagrama de difracción de rayos X de partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenidas en el Ejemplo 17.

La Fig. 2 es un diagrama de difracción de rayos X de partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenidas en el Ejemplo Comparativo 17.

25 La Fig. 3 es una imagen SEM (microscopio electrónico de barrido por sus siglas en inglés) de alta definición de partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 1.

La Fig. 4 es una imagen SEM de baja definición de partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 1.

La Fig. 5 es una imagen SEM de alta definición de partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenidas en el Ejemplo 19.

30 La Fig. 6 es una imagen SEM de baja definición de partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenidas en el Ejemplo 19.

La Fig. 7 es una curva característica de descarga de una batería secundaria producida usando las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenidas en el Ejemplo 17.

Realizaciones preferidas para llevar a cabo la invención

35 La construcción de la presente invención se describe en más detalle a continuación.

Las partículas precursoras usadas para producir partículas de sustancia activa para un electrodo positivo para baterías secundarias de electrolito no acuoso según la presente invención (de ahora en adelante referido simplemente como "partículas precursoras") comprende un carbonato mixto que comprende al menos Ni y Mn como un componente principal.

40 Las partículas precursoras según la presente invención se usan como un precursor de partículas de sustancia activa para un electrodo positivo que tienen una estructura de tipo espinela que es un compuesto que comprende Li, Ni y Mn.

45 El carbonato mixto se representa preferiblemente mediante la fórmula: $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$ donde x está dentro del intervalo 0,1 a 0,46 ($0,1 \leq x \leq 0,46$) donde se puede introducir un elemento aditivo generalmente conocido como Mg, Ca, Al, Co, Fe, Cr, Mo, W, Zr, Bi, B, Nd, La, Sb, Ti, V, Sr, Y, Ba, Nb y Ce. El contenido total de los elementos aditivos anteriores a introducir en el carbonato mixto es preferiblemente no superior a 15% en peso basado en el carbonato mixto.

Las partículas precursoras según la presente invención tienen un contenido de Ni de 3 a 18% en peso, preferiblemente de 7 a 15% en peso, más preferiblemente de 9 a 15% en peso y aún más preferiblemente de 11 a

14% en peso. Cuando el contenido de Ni en las partículas precursoras es menos de 3% en peso, la región del plateau de descarga de no menos de 4,5V en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenidas a partir del precursor anterior tiende a ser excesivamente pequeño. Mientras, cuando el contenido de Ni en las partículas precursoras es más de 18% en peso, se tiende a producir una gran cantidad de una fase de impurezas diferente de la estructura de tipo espinela como un óxido de níquel en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenidas a partir del precursor anterior, dando como resultado el deterioro de su capacidad de descarga.

Las partículas precursoras según la presente invención tienen un contenido de Na de 0,05 a 1,5% en peso. El contenido de Na de las partículas precursoras es preferiblemente de 0,1 a 0,8% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 0,7% en peso y aún más preferiblemente de 0,3 a 0,6% en peso. Cuando el contenido de Na de las partículas precursoras es menos de 0,05% en peso, las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenidas a partir del precursor anterior tienden a ser deficientes en la habilidad de mantener su estructura de tipo espinela. Cuando el contenido de Na de las partículas precursoras es más de 1,5% en peso, la migración de litio en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenidas a partir del precursor anterior tiende a ser inhibida, de modo que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tienden a empeorar su capacidad de descarga.

Las partículas precursoras según la presente invención tienen un contenido de S de 0,0005 a 0,12% en peso. El contenido de S de las partículas precursoras es preferiblemente de 0,0005 a 0,11% en peso, más preferiblemente de 0,0005 a 0,09% en peso y aún más preferiblemente de 0,0005 a 0,05% en peso. Cuando el contenido de S de las partículas precursoras es menos de 0,0005% en peso, el azufre (S) puede no lograr tener un efecto eléctrico adecuado en la migración de litio en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenidas a partir del precursor anterior. Cuando el contenido de S de las partículas precursoras es más de 0,12% en peso, la migración de litio en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenidas a partir del precursor anterior tiende a ser inhibida, de modo que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tienden a empeorar su capacidad de descarga.

En las partículas precursoras según la presente invención, la suma del contenido de Na y el contenido de S es 0,07 a 1,6% en peso, preferiblemente de 0,1 a 0,9% en peso, más preferiblemente de 0,2 a 0,75% en peso y más aún más preferiblemente de 0,3 a 0,65% en peso. Cuando la suma del contenido de Na y el contenido de S está fuera del intervalo especificado anteriormente, las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenidas a partir del precursor anterior tienden a empeorar su capacidad de descarga.

Las partículas secundarias de las partículas precursoras según la presente invención tienen preferiblemente una forma esférica o una forma granular.

La distribución de tamaño de partícula de las partículas secundarias de las partículas precursoras según la presente invención se controla para que D10%/D50% sea preferiblemente de 0,1 a 1,0 y D90%/D50% de 1,0 a 2,8, más preferiblemente D10%/D50% de 0,2 a 1,0 y D90%/D50% de 1,2 a 2,5, y aún más preferiblemente D10%/D50% de 0,4 a 0,8 y D90%/D50% de 1,4 a 1,7.

Los índices anteriores de la distribución de tamaño de partícula tal como se ha usado en este texto se definen basados en las fórmulas siguientes. Como los valores respectivos son próximos a 1, la distribución de tamaño de partícula de las partículas precursoras se estrecha.

$$D10\%/D50\% = (D10\%) \div (D50\%)$$

$$D90\%/D50\% = (D90\%) \div (D50\%)$$

Las partículas precursoras según la presente invención tienen preferiblemente un diámetro medio de partícula de 1 a 50 μm y un área superficial específica BET de 3 a 150 m^2/g .

Las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención comprenden un compuesto que tiene una estructura de tipo espinela que comprende al menos Li, Ni y Mn.

El compuesto que tiene una estructura de tipo espinela está representado preferiblemente por la fórmula: $\text{Ni}_x\text{Mn}_{2-x}\text{CO}_4$ donde x está en el intervalo de 0,2 a 0,92 ($0,2 \leq x \leq 0,92$) en la que se puede introducir generalmente un elemento aditivo conocido como Mg, Ca, Al, Co, Fe, Cr, Mo, W, Zr, Bi, B, Nd, La, Sb, Ti, V, Sr, Y, Ba, Nb y Ce. El contenido de los elementos aditivos anteriores en el compuesto es preferiblemente no superior a 18,5% en peso basado en el compuesto que tiene una estructura de tipo espinela. Las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención que tienen tal estructura de tipo espinela pueden someterse a ciclos de carga y descarga sin la rotura de la estructura incluso cuando se cargan con un voltaje tan alto como 5V.

Las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención tienen un contenido de Ni de 5 a 25% en peso, preferiblemente de 10 a 20% en peso, más preferiblemente de 12 a 19% en peso y aún más preferiblemente de 15 a 18% en peso. Cuando el contenido de Ni en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es inferior al intervalo anterior, la región del plateau de descarga no inferior a 4,5 V en las

partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tiende a ser excesivamente pequeña. Mientras, cuando el contenido de Ni en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es mayor de 25% en peso, tiende a producirse una gran cantidad de una fase de impurezas diferente de la estructura de tipo espinela como el óxido de níquel, dando como resultado una deterioración de su capacidad de descarga.

5 Las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención tienen un contenido de Na de 0,05 a 1,9% en peso. El contenido de Na en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es preferiblemente de 0,2 a 1,2% en peso, más preferiblemente de 0,3 a 1,0% en peso y aún más preferiblemente de 0,3 a 0,8% en peso. Cuando el contenido de Na en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es menor de 0,05% en peso, las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tienden a empeorar en su
10 habilidad para mantener su estructura de tipo espinela. Cuando el contenido de Na en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es mayor de 1,9% en peso, la migración de litio en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tiende a ser inhibida, de modo que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tienden a deteriorarse su capacidad de descarga.

15 Las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención tienen un contenido de S de 0,0005 a 0,16% en peso. El contenido de S en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es preferiblemente de 0,0005 a 0,14% en peso, más preferiblemente de 0,0005 a 0,12% en peso y aún más preferiblemente de 0,0005 a 0,07% en peso. Cuando el contenido de S en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es menor de 0,0005% en peso, el azufre (S) puede no lograr dar un efecto eléctrico en la migración de litio en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo. Cuando el contenido de S en las
20 partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es mayor de 0,16% en peso, la migración de litio en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tiende ser inhibida, de modo que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tienden a deteriorarse su capacidad de descarga.

25 En las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención, la suma del contenido de Na y el contenido de S es 0,09 a 1,9005 % en peso, preferiblemente de 0,2 a 1,2 % en peso, y aún más preferiblemente de 0,4 a 0,86 % en peso. Cuando la suma del contenido de Na y el contenido de S está fuera del intervalo especificado anteriormente, las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tienden a deteriorarse su capacidad de descarga.

30 La forma y el tamaño de las partículas secundarias de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención reflejan sustancialmente la forma y el tamaño de las partículas secundarias del precursor de la presente invención. Las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención tienen preferiblemente una forma esférica o una forma granular.

35 La distribución de tamaño de partícula de las partículas secundarias de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención se controla para que D10%/D50% sea preferiblemente de 0,1 a 1,0 y D90%/D50% de 1,0 a 2,8, más preferiblemente D10%/D50% de 0,2 a 1,0 y D90%/D50% de 1,2 a 2,5, y aún más preferiblemente D10%/D50% de 0,4 a 0,8 y D90%/D50% de 1,4 a 1,7.

40 En las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención, la relación molar de Li/(Ni + Mn) está dentro del intervalo de 0,3 a 0,65. Cuando la relación molar de Li/(Ni + Mn) es menor de 0,3, las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo resultantes tienden a deteriorarse su capacidad de carga debido a una menor cantidad de litio en ellas que contribuye a la carga. Cuando la relación molar de Li/(Ni + Mn) es mayor de 0,65, la migración de litio en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo resultantes tienden a ser inhibida contrariamente debido a una excesiva gran cantidad de litio en ellas, dando como resultado una capacidad de descarga deteriorada. La relación molar de Li/(Ni + Mn) en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es preferiblemente de 0,35 a 0,55, más preferiblemente de 0,4 a 0,55 y aún más preferiblemente de 0,45 a 0,55.

45 El área superficial específica de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención medida mediante el método BET es preferiblemente de 0,05 a 20 m²/g, más preferiblemente de 0,1 a 15 m²/g, y aún más preferiblemente de 0,2 a 5 m²/g. Cuando el área superficial específica de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es excesivamente pequeño, el área de contacto entre las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo y una solución de electrolito tiende a ser excesivamente pequeña, de modo que las
50 partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tienden a deteriorarse su capacidad de descarga. Cuando el área superficial específica de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es excesivamente grande, la reacción entre las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo y la solución de electrolito tiende a ser excesiva, de modo que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo también tienden a deteriorarse su capacidad de descarga.

55 Las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención comprenden partículas secundarias formadas agregando sus partículas primarias. El diámetro medio de las partículas primarias de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es preferiblemente no superior a 10 μm, más preferiblemente de 0,01 a 5 μm y aún más preferiblemente de 0,02 a 3 μm.

5 El diámetro medio de las partículas secundarias (D50%) de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención es preferiblemente de 1 a 50 μm . Cuando el diámetro medio de las partículas secundarias (D50%) de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es menor de 1 μm , las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo resultantes tienden a presentar una reactividad excesivamente alta con la solución de electrolito debido al aumento excesivo del área de contacto con la solución de electrolito, y por consiguiente tiende a deteriorarse su estabilidad en la carga. Cuando el diámetro medio de las partículas secundarias de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es mayor de 50 μm , el electrodo resultante tiende a presentar una resistencia interna mayor, y por consiguiente hay una posibilidad de que en el electrodo se deterioren sus características de velocidad de carga/descarga. El diámetro medio de las partículas secundarias (D50%) de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo es preferiblemente de 1 a 30 μm , aún más preferiblemente 2 a 25 μm y aún más preferiblemente de 5 a 25 μm .

Seguidamente, se describen los procedimientos para producir las partículas precursoras y las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención.

15 Las partículas precursoras según la presente invención pueden producirse al proporcionar una solución mixta que comprende una sal de níquel y una sal de manganeso a concentraciones deseadas al igual que una solución acuosa alcalina o una pasta básica en un recipiente de reacción, controlando el valor de pH de la suspensión resultante a 7,5 a 13, circulando el exceso de suspensión a través de un recipiente de concentración conectado a un tubo de rebosamiento dentro del recipiente de reacción mientras se controla la velocidad de concentración de la suspensión en el recipiente de concentración, y luego la reacción se lleva hasta alcanzar una concentración de las partículas precursoras en la suspensión en el recipiente de reacción y el recipiente de precipitación de 0,2 a 15 mol/L.

La sal de níquel y la sal de manganeso usadas para la síntesis del precursor según la presente invención no está particularmente limitada, y se pueden usar varias sales de níquel y sales de manganeso en la presente invención. Los ejemplos de la sal de níquel y la sal de manganeso que se pueden usar en la presente invención incluyen sulfatos, cloruros, nitratos, acetatos, etc., de níquel y manganeso.

25 La solución acuosa alcalina o la pasta básica usadas para la síntesis del precursor según la presente invención no está particularmente limitada, y se pueden usar varios materiales de partida básicos en la presente invención. Los ejemplos de solución acuosa alcalina o la pasta básica que se pueden usar en la presente invención incluyen soluciones acuosas de carbonato de sodio, hidróxido de sodio, hidróxido de litio, carbonato de potasio, hidróxido de potasio, amoniaco, etc., y una pasta de carbonato de litio.

30 También, para la síntesis del precursor según la presente invención, se puede añadir un nitrato, un sulfato, un cloruro, etc., de Mg, Ca, Al, Co, Fe, Cr, Mo, W, Zr, Bi, B, Nd, La, Sb, Ti, V, Sr, Y, Ba, Nb y Ce a una solución mezcla de los materiales de partida para introducir estos elementos aditivos en las partículas precursoras.

35 La pasta de las partículas precursoras obtenido en la reacción anterior se somete luego a filtración y lavado acuoso. En este momento, en el caso en el que el contenido de Na y el contenido de S del precursor sean respectivamente mayores que los intervalos predeterminados, la pasta de las partículas precursoras se lava con un alcalino y un ácido, y después con agua pura para controlar las cantidades de Na y S en el precursor hasta los respectivos intervalos predeterminados. El orden del lavado con alcalino y el lavado con ácido no está particularmente limitado.

40 El alcalino usado para el lavado acuoso no está particularmente limitado, y se pueden usar varias soluciones acuosas alcalinas en la presente invención. Los ejemplos de las soluciones acuosas alcalinas incluyen soluciones acuosas de hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, amoniaco, etc. Entre las soluciones acuosas alcalinas, se prefiere una solución acuosa de hidróxido de sodio. El valor de pH de las soluciones acuosas alcalinas es preferiblemente de 8,5 a 11,5 y más preferiblemente de 9 a 11.

45 El ácido usado para el lavado acuoso no está particularmente limitado, y se pueden usar varias soluciones ácidas en la presente invención. Los ejemplos del ácido incluyen soluciones ácidas de ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido acético, etc. Entre estas soluciones ácidas, se prefiere el ácido sulfúrico. El valor de pH de las soluciones ácidas es preferiblemente de 3 a 5,5 y más preferiblemente de 4 a 5.

Después de la finalización del lavado acuoso, las partículas precursoras resultantes pueden someterse a secado y pulverización.

50 Además, en el caso en el que el contenido de Na y/o el contenido de S del precursor sea menor que los respectivos intervalos predeterminados, después de someter una pasta del precursor al lavado acuoso y secado, se añade un material de partida que contiene Na o S como un nitrato de sodio, sulfato de sodio y sulfato de manganeso de modo que compense el Na y S deficiente y controle las cantidades de Na y S en el precursor hasta los respectivos intervalos predeterminados.

55 Las partículas precursoras según la presente invención comprenden al menos un carbonato, y pueden comprender también simultáneamente un óxido o un hidróxido junto con el carbonato.

Las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención pueden producirse

mezclando previamente las partículas precursoras preparadas con un compuesto de litio, y luego calcinando la mezcla resultante en un intervalo de temperatura de 500 a 1300°C.

5 El compuesto de litio usado en la presente invención no está particularmente limitado, y se pueden usar varias sales de litio en la presente invención. Los ejemplos del compuesto de litio incluye hidróxido de litio monohidratado, nitrato de litio, carbonato de litio, acetato de litio, bromuro de litio, cloruro de litio, citrato de litio, fluoruro de litio, yoduro de litio, lactato de litio, oxalato de litio, fosfato de litio, piruvato de litio, sulfato de litio y óxido de litio. Entre estos compuestos de litio, el preferido es el carbonato de litio. La cantidad del compuesto de litio que compone las partículas precursoras puede ser de 10 a 100% en peso basado en el peso de las partículas precursoras.

10 El compuesto de litio usado en la presente invención tiene preferiblemente un diámetro medio de partícula de no más de 50 μm y más preferiblemente no más de 30 μm . Cuando el diámetro medio de partícula del compuesto de litio es mayor de 50 μm , el compuesto de litio tiende a ser difícilmente mezclado con uniformidad con las partículas precursoras, de modo que puede ser difícil obtener partículas de óxido mixto que tengan una buena cristalinidad.

15 También, para la síntesis de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención, se pueden mezclar un nitrato, un óxido, un hidróxido, un carbonato, etc., de Mg, Ca, Al, Co, Fe, Cr, Mo, W, Zr, Bi, B, Nd, La, Sb, Ti, V, Sr, Y, Ba, Nb y Ce junto con las partículas precursoras y el compuesto de litio para introducir esto elementos aditivos en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

El tratamiento de mezclado de las partículas precursoras y el compuesto de litio puede llevarse a cabo bien mediante un método de secado o un método húmedo tan largo como sea necesario para mezclarse uniformemente con el uno con el otro.

20 La temperatura de calcinación es preferiblemente de 500 a 1300°C. Cuando la temperatura de calcinación es menor de 500°C, la reacción de Li con Ni y Mn no llevarse a cabo adecuadamente, de modo que estos elementos tienden apenas a formar su material mixto. Cuando la temperatura de calcinación es mayor de 1300°C, la sinterización tiende a tener lugar en exceso. La temperatura de calcinación está preferiblemente más en el intervalo de 700 a 1200°C y aún más preferiblemente de 800 a 1100°C. Mientras tanto, cuando el carbonato de litio se usa como el compuesto de litio, la temperatura de calcinación es preferiblemente de 800 a 1300°C. Además, en la presente invención, el procedimiento de calcinación puede llevarse a cabo dos veces en el intervalo de temperatura especificado anteriormente. La atmósfera de calcinación es preferiblemente una atmósfera oxidativa de gas, y más preferiblemente aire atmosférico común o una atmósfera de oxígeno. El tiempo de calcinación es preferiblemente de 2 a 50h.

30 A continuación se describe el electrodo positivo que comprende las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención.

35 Cuando se produce el electrodo positivo que comprende las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención, se añaden un agente conductor y un aglutinante y se mezclan con las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo mediante un método habitual. Los ejemplos del agente conductor preferido incluyen negro de acetileno, negro de carbón y grafito. Los ejemplos del aglutinante preferido incluyen politetrafluoroetileno y fluoruro de polivinilideno.

La batería secundaria producida al usar el electrodo positivo que comprende las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención comprende el electrodo positivo anterior, un electrodo negativo y un electrolito.

40 Los ejemplos de una sustancia activa para un electrodo negativo que pueden usarse para producir el electrodo negativo incluyen litio metálico, aleaciones de litio/aluminio, aleaciones de litio/estaño, y grafito o mineral de carbono.

45 También, como un disolvente para la solución de electrolito, se puede usar una combinación de carbonato de etileno y carbonato de dietilo, al igual que un disolvente orgánico que comprende al menos un compuesto elegido entre el grupo que consiste en carbonatos como carbonato de propileno y carbonato de dimetilo, y éteres como dimetoxietano.

Además, como el electrolito, se puede usar una solución preparada disolviendo hexafluoruro de fosfato de litio al igual que una sal de litio elegida entre el grupo que consiste en perclorato de litio y tetrafluoruro de borato de litio en el disolvente anterior.

50 La batería secundaria producida al usar el electrodo positivo que comprende las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención tiene una capacidad de descarga inicial de no menos de 115 mAh/g medida mediante el método de evaluación mencionado anteriormente. La capacidad de descarga inicial de la batería secundaria es preferiblemente tan alta como sea posible.

Función

Los presentes inventores consideran que en la presente invención, el Na y S están presentes en las partículas de

sustancia activa para un electrodo positivo o sobre su superficie y dan una influencia sobre la reactividad de iones de litio para mejorar su capacidad de descarga.

5 Más específicamente, los presentes inventores consideran que el Na que está presente en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo da cualquiera influencia eléctrica en la carga y descarga, o tiene cualquier función como soporte para mantener la estructura de tipo espinela. Sin embargo, cuando el contenido de Na en las partículas es excesivamente grande, la migración de los iones litio tiende ser inhibida, de modo que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tienden a deteriorarse su capacidad de descarga.

10 También, los presentes inventores consideran que el S que está presente en las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo da cualquiera influencia eléctrica en la carga y la descarga. Sin embargo, cuando el contenido de S en las partículas es excesivamente grande, la migración de los iones de litio tiende ser inhibida, de modo que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tienden a deteriorarse su capacidad de descarga.

15 Por lo tanto, controlando los contenidos respectivos de Na y S dentro de los intervalos predeterminados, es posible producir las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo para baterías secundarias de electrolitos no acuosos que presentan un alto voltaje de descarga y son excelentes en su capacidad de carga y su capacidad de descarga.

Además, los presentes inventores consideran que las partículas que tienen una forma de partícula próxima a una forma esférica o una distribución de tamaño de partícula más estrecha es probable que mantengan su uniformidad, de modo que ocurre menos segregación de las partículas que inhibe una reactividad uniforme de los iones litio, dando como resultado una capacidad de descarga aún mayor.

20 Ejemplos

25 A continuación, la presente invención se describe en más detalle mediante los Ejemplos siguientes. Los Ejemplos siguientes son solamente ilustrativos y no pretenden limitar la presente invención a ellos. Mientras, en las descripciones siguientes, los Ejemplos 1 a 16 y los Ejemplos Comparativos 1 a 9 se refieren a varios ejemplos que conciernen a las partículas precursoras, mientras que los Ejemplos 17 a 32 y los Ejemplos Comparativos 10 a 17 se refieren a varios ejemplos que conciernen las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo y baterías secundarias de electrolito no acuoso usando las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo. Los métodos de evaluación usados en los Ejemplos siguientes y los Ejemplos Comparativos son como se describen a continuación.

El área superficial específica BET se midió mediante un método BET usando nitrógeno.

30 Los contenidos de elementos que constituyen las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo como sodio, litio, níquel, cobalto, manganeso, aluminio y titanio se determinaron como se describe a continuación. Esto es, las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo se disolvieron en un ácido, y la solución resultante se analizó mediante un dispositivo de espectroscopia de emisión de plasma "ICPS-7500" (fabricado por Shimadzu Seisakusho Co., Ltd).

35 La identificación de una fase constitucional y la medición de la intensidad se llevaron a cabo por análisis de difracción de rayos X. El análisis de difracción de rayos X se llevó a cabo usando un difractómetro de rayos X "RINT-2000" fabricado por Rigaku Co., Ltd., (tubo: Cu; voltaje del tubo: 40 kV; corriente del tubo: 40 mA; ángulo de paso: 0,020°; tiempo de recuento: 0,6 s; rendija de divergencia: 1°; rendija de dispersión: 1°; rendija receptora: 0,30 mm).

40 La forma de las partículas se observó y se determinó usando un microscopio electrónico de barrido "SEM-EDX" equipado con un analizador de rayos X de tipo de energía dispersa (fabricado por Hitachi High-Technologies Corp.).

El diámetro medio de partícula secundaria y la distribución de tamaño de partícula de las partículas se midieron mediante un método húmedo con agua pura usando un equipo "SEISHIN LASER MICRON SIZER LMS-30" fabricado por Seishin Kigyo Co., Ltd. También, la distribución de tamaño de partícula se calculó en base al volumen de las partículas.

45 El contenido de S se midió usando un equipo "HORIBA CARBON/SULFUR ANALYSER EMIA-320V" (fabricado por HORIBA Scientific).

La pila de botón producida usando las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo se evaluó para ver sus características de carga/descarga y características de ciclo.

50 Primero, 85% en peso de óxido mixto como una sustancia activa para un electrodo positivo, 10% en peso de negro de acetileno como un material conductor, y 5% en peso de fluoruro de polivinilideno disuelto en N-metil-pirrolidona como un aglutinante, se mezclaron juntos, y la mezcla resultante se aplicó sobre una hoja metálica de aluminio y luego se secó a 150°C. Las hojas así obtenidas se cortaron en 16 mmΦ y luego se unieron juntas por compresión con una presión de 1 t/cm², produciendo de este modo un electrodo que tenía un espesor de 50 μm y usando el electrodo así producido como un electrodo positivo. Se usó un litio metálico cortado en 16 mmΦ como un electrodo

negativo, y una solución preparada mezclando EC (carbonato de etileno) y DMC (carbonato de dimetilo) en una relación de volumen de 1:2 donde se disolvió LiPF_6 1 mol/L, se usó como una solución de electrolito, produciendo de este modo una pila de botón de tipo CR2032.

- 5 El ciclo inicial de carga/descarga de la pila de botón se llevó a cabo según se detalla a continuación. Esto es, a una temperatura de 25°C, la pila de botón se sometió a una carga de corriente constante a 0,1C hasta alcanzar 5,0V y luego hasta una descarga de corriente constante a 0,1C hasta alcanzar 2,0V. El segundo y los posteriores ciclos de carga/descarga se llevaron a cabo de la misma manera como se ha definido en el anterior ciclo de carga/descarga.

Ejemplo 1:

- 10 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 50°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 40 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 5, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9 y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras.

- 20 Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis ICP, se confirmó que la relación molar de Ni:Mn era 24,4:75,6; el contenido de Ni era 12,2% en peso; el contenido de Na era 0,5113% en peso; el contenido de S era 0,0211% en peso; y la suma del contenido de Na y el contenido de S era 0,5324% en peso.

- 25 Como resultado de medir la distribución de tamaño de partícula de las anteriores partículas precursoras usando un equipo "SEISHIN LASER MICRON SIZER LMS-30", se confirmó que D10% era 11,0 (μm); D50% era 16,8 (μm); D90% era 24,8 (μm); D10%/D50% era 0,65; y D90%/D50% era 1,48.

- 30 Además, como resultado de observar las partículas precursoras usando un microscopio de barrido electrónico (SEM), se confirmó que la mayoría de las partículas secundarias de las partículas precursoras tenían sustancialmente una forma esférica o una forma regular. Los resultados de la observación se muestran en las FIGS.3 y 4.

Los resultados de los análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 2

- 35 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua y se selló excepto un puerto de alimentación de material de partida de manera a prevenir la entrada de aire externo en su interior, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 50°C. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M y una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M al recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,5 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se descargó un filtrado fuera del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 20h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 5, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9 y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras.

- 45 Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 3:

- 50 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 60°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa de amoníaco 5M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,1 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía

en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 50 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 5, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 10 y además con agua pura, y luego se secó a 120°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras.

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 4

Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 40°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M y una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,4 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 20 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 4, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9,5 y luego con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras.

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 5:

Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 70°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,1 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 60 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 5, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9 y además con agua pura, y luego se secó a 110°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras.

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 6

Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 30°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M y una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,9 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 10 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 4, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9,5 y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras.

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 7

Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se

5 mantuvo a 90°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa
mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa
de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la
solución resultante se ajustaba a 8,1 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de
reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía
10 en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 90 h, se obtuvo una pasta que
comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con
hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9, y sucesivamente con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de
pH de 5 y además con agua pura, y luego se secó a 110°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las
partículas precursoras.

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó
que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 8:

15 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se
mantuvo a 30°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa
mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M y una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M en el recipiente de
reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,9
($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de
20 concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción.
Después de que la reacción continuara durante 10 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-
precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que
tenía un valor de pH de 3, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 11 y además con
agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras.

25 Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó
que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 9:

30 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se
mantuvo a 90°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa
mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa
de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la
solución resultante se ajustaba a 8,1 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de
reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía
35 en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 90 h, se obtuvo una pasta que
comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se clasificó usando un clasificador ciclónico,
obteniendo de este modo una pasta que comprendía partículas de gran tamaño. La pasta así obtenida se filtró, y el
sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 5, y sucesivamente con
40 hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9, y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la
noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó
que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 10:

45 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se
mantuvo a 50°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa
mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa
de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la
solución resultante se ajustaba a 8,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de
50 reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía
en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 40 h, se obtuvo una pasta que
comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con
ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 5, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de
pH de 9, y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las
55 partículas precursoras

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 11:

- 5 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 50°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn/sulfato de Ti 1,2 M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 40 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 5, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9 y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Como resultado del análisis ICP (plasma de acoplamiento inductivo por sus siglas en inglés), se confirmó que la relación molar de Ni:Mn:Ti en las partículas precursoras era 23,8:74,2:2,0.

- 20 Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 12:

- 25 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 50°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn/sulfato de Co 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 40 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 5, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9 y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

- 35 Como resultado del análisis ICP, se confirmó que la relación molar de Ni:Mn:Co en las partículas precursoras era 24,8:63,2:12,0.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 13:

- 40 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 40°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba suavemente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,6 ($\pm 0,1$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 20 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 5, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9 y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras

- 50 Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 14:

Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 40°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M, una solución acuosa de amoníaco 2M y una solución acuosa de hidróxido de sodio 4M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 9,3 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 20 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 5, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9, y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 15:

Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 30°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M, una solución acuosa de amoníaco 2M y una solución acuosa de hidróxido de sodio 4M en el recipiente de reacción mientras se agitaba suavemente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 9,8 ($\pm 0,1$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 20 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 5, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9 y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 1:

Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 50°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,0 ($\pm 0,1$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 40 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua pura, y luego se secó a 120°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 2:

Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 40°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M y una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M en el recipiente de reacción mientras se agitó vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,7 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 20 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 10 y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 3:

- 5 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 50°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba suavemente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,8 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 20 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 4 y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras
- 10
- 15 Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 4:

- 20 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 40°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M, una solución acuosa de amoníaco 2M y una solución acuosa de hidróxido de sodio en el recipiente de reacción mientras se agitaba suavemente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 9,6 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 30 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 3, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 12 y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras
- 25
- 30 Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato y un hidróxido como componentes principales.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 5:

- 35 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 50°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de nitrato de Ni/nitrato de Mn 1,5M, y una pasta de carbonato de litio en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,1 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 40 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras
- 40

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

- 45 Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 6:

- 50 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 50°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 40 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con

ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 5, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9 y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras

5 Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 7:

10 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 50°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 40 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 5, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 9 y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras

15 20 Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 8:

25 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 50°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 40 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 4,6, y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras

30 35 Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo comparativo 9:

40 Un recipiente de reacción de tipo sellado se cargó con 14L de agua, y el interior del recipiente de reacción se mantuvo a 50°C mientras se le pasaba un gas nitrógeno. Luego, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mezcla de sulfato de Ni/sulfato de Mn 1,5M, una solución acuosa de carbonato de sodio 0,8M y una solución acuosa de amoníaco 2M en el recipiente de reacción mientras se agitaba vigorosamente de modo que el valor de pH de la solución resultante se ajustaba a 8,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solamente se retiró un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras un componente sólido separado del filtrado se mantenía en el recipiente de reacción. Después de que la reacción continuara durante 40 h, se obtuvo una pasta que comprendía un producto co-precipitado. La pasta así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua con ácido sulfúrico diluido que tenía un valor de pH de 2,6, y sucesivamente con hidróxido de sodio que tenía un valor de pH de 11,7 y además con agua pura, y luego se secó a 105°C durante toda la noche, obteniéndose de esa manera las partículas precursoras

45 50 Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 16:

Las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo Comparativo 5 se sumergieron en una solución acuosa de sulfato de sodio, y luego las partículas se sometieron a evaporación hasta sequedad a 120°C.

Como resultado de someter las partículas precursoras resultantes a un análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas precursoras comprendían un carbonato como un componente principal.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo 17:

5 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 1 e hidróxido de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de aire a 850°C durante 8h, y luego sucesivamente se calcinó a 550°C durante 4h, obteniéndose de esa manera partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

10 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única. La Fig.1 muestra el diagrama de difracción de rayos X.

15 Como resultado de someter las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo resultantes a un análisis ICP, se confirmó que la relación molar de Ni:Mn era 24,4:75,6; la relación Li/(Ni + Mn) era 0,50; el contenido de Ni era 15,8% en peso; el contenido de Na era 0,7232% en peso; el contenido de S era 0,0298% en peso; y la suma del contenido de Na y el contenido de S era 0,7530% en peso.

El área superficial específica BET de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo medida siguiendo un método de absorción de nitrógeno fue 2,9 m²/g.

20 Como resultado de observar la distribución del tamaño de partícula de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo usando un equipo "SEISHIN LASER MICRON SIZER LMS-30", se confirmó que D10% era 11,0 (µm); D50% era 16,9 (µm); D90% era 24,8 (µm); D10%/D50% era 0,65; y D90%/D50% era 1,47.

Además, la pila de botón producida usando las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo se evaluó para ver sus características de carga/descarga. Como resultado, se confirmó que la capacidad de descarga de la pila de botón en el 10° ciclo era de 135 mAh/g. La Fig.7 muestra la curva característica de descarga.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

25 Ejemplo 18:

Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 2 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 900°C durante 5h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

30 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 19:

35 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 3 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 1000°C durante 8h, y luego se calcinó sucesivamente a 650°C durante 10h, obteniéndose de esa manera partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

40 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Además, como resultado de observar las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo usando un microscopio electrónico de barrido (SEM), se confirmó que la mayoría de las partículas secundarias de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tenía sustancialmente una forma esférica o una forma granular como se muestra en las Figs.5 y 6.

45 Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 20:

Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 4 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 1200°C durante 3h, obteniéndose de esa manera partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

5 Ejemplo 21:

Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 5 y carbonato de litio y se mezclaron completamente. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 750°C durante 12h, obteniéndose de esa manera partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

10 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 22:

15 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 6 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 1250°C durante 5h, y luego se calcinó sucesivamente a 600°C durante 10h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

20 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 23:

25 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 7 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 650°C durante 15h, y luego se calcinó sucesivamente a 700°C durante 5h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

30 Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 24:

35 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 8 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 1300°C durante 3h, y luego se calcinó sucesivamente a 500°C durante 20h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

40 Ejemplo 25:

Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 9 e hidróxido de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 600°C durante 20h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

45 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 26:

5 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 10 y carbonato de litio y nitrato de aluminio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de aire a 850°C durante 10h, y además se calcinó sucesivamente a 550°C durante 3h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Como resultado del análisis ICP, se confirmó que la relación molar de Ni:Mn:Al era 23,9:75,1:1,0.

10 Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 27:

15 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 11 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 800°C durante 12h, y luego se calcinó sucesivamente a 550°C durante 3h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

20 Ejemplo 28:

Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 12 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 900°C durante 8h, y luego se calcinó sucesivamente a 550°C durante 3h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

25 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 29:

30 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 13 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 950°C durante 10h, y luego se calcinó sucesivamente a 600°C durante 5h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

35 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 30:

40 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 14 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 900°C durante 10h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

45 Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 31:

Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 15 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de aire a 800°C durante 10h,

obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

5 Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 32:

Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 16 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 850°C durante 10h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

10 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 10:

15 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo Comparativo 1 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 1150°C durante 5h, y luego sucesivamente se calcinó a 600°C durante 3h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

20 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 11:

25 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo Comparativo 2 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 1100°C durante 5h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

30 Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 12:

Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo Comparativo 3 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 900°C durante 10h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

35 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 13:

40 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo Comparativo 4 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de aire a 850°C durante 10h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

45 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 14:

Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo Comparativo 5 e hidróxido de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 750°C durante 10h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

- 5 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 15:

- 10 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo Comparativo 6 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 800°C durante 10h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

- 15 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 16:

- 20 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo Comparativo 7 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 900°C durante 8h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

- 25 Ejemplo Comparativo 17:

Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo 1 y carbonato de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de oxígeno a 750°C durante 8h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

- 30 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía un sistema cristalino perteneciente a una estructura de tipo α -NaFeO₂. La Fig.2 muestra el diagrama de difracción de rayos X.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 18:

- 35 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo Comparativo 8 e hidróxido de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de aire a 850°C durante 8h, y luego sucesivamente se calcinó a 550°C durante 4h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

- 40 Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 19:

- 45 Se pesaron las partículas precursoras obtenidas en el Ejemplo Comparativo 9 e hidróxido de litio y se mezclaron totalmente juntos. La mezcla resultante se calcinó usando un horno eléctrico bajo una corriente de aire a 850°C durante 8h, y luego sucesivamente se calcinó a 550°C durante 4h, obteniéndose de esa manera las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo.

Como resultado de la observación de la medida de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo estaban en forma de un compuesto que tenía una estructura de tipo espinela, y

ES 2 599 646 T3

estaban constituidas sustancialmente por una fase única.

Los resultados de los otros análisis se muestran en la Tabla 2.

En la Tabla 1 se muestran diferentes propiedades de las partículas precursoras obtenidas en los Ejemplos 1 a 16 y Ejemplos Comparativos 1 a 9.

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Contenido de Na (% en peso)	Contenido de S (% en peso)	Contenido de Na+S (% en peso)
Ejemplo 1	0,5113	0,0211	0,5324
Ejemplo 2	0,5562	0,0427	0,5989
Ejemplo 3	0,3210	0,0007	0,3217
Ejemplo 4	0,2348	0,0072	0,2420
Ejemplo 5	0,6635	0,0844	0,7479
Ejemplo 6	0,1584	0,0039	0,1623
Ejemplo 7	0,7342	0,1021	0,8363
Ejemplo 8	0,0769	0,0014	0,0783
Ejemplo 9	1,3149	0,1120	1,4269
Ejemplo 10	0,5434	0,0236	0,5670
Ejemplo 11	0,5386	0,0215	0,5601
Ejemplo 12	0,5875	0,0343	0,6218
Ejemplo 13	0,5142	0,0229	0,5371
Ejemplo 14	0,5291	0,0230	0,5521
Ejemplo 15	0,5132	0,0241	0,5373
Ejemplo 16	0,1305	0,0889	0,2194
Ejemplo Comp. 1	1,6957	0,3310	2,0267
Ejemplo Comp. 2	1,7452	0,0015	1,7467
Ejemplo Comp. 3	0,0149	0,1175	0,1324
Ejemplo Comp. 4	0,0171	0,0004	0,0175
Ejemplo Comp. 5	0,0057	0,0000	0,0057
Ejemplo Comp. 6	0,5219	0,0237	0,5456
Ejemplo Comp. 7	0,5135	0,0221	0,5356
Ejemplo Comp. 8	0,4164	0,2547	0,6711
Ejemplo Comp. 9	0,0521	0,0002	0,0523

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Contenido de Ni (% en peso)	Distribución de tamaño de partícula	
		D10% (µm)	D50% (µm)
Ejemplo 1	12,2	11,0	16,8
Ejemplo 2	11,7	3,3	5,6
Ejemplo 3	13,4	13,1	19,2
Ejemplo 4	9,3	1,8	3,9
Ejemplo 5	14,3	15,2	21,1
Ejemplo 6	8,4	0,5	1,8
Ejemplo 7	15,0	24,5	28,4
Ejemplo 8	5,1	3,1	5,6
Ejemplo 9	16,9	36,2	41,1
Ejemplo 10	12,0	9,5	15,1
Ejemplo 11	11,9	8,7	14,4
Ejemplo 12	9,3	7,2	12,9
Ejemplo 13	12,1	2,7	4,8
Ejemplo 14	12,1	1,3	10,5
Ejemplo 15	12,1	0,7	4,1
Ejemplo 16	12,3	11,2	16,7
Ejemplo Comp. 1	11,5	11,9	17,5
Ejemplo Comp. 2	11,6	3,5	5,9
Ejemplo Comp. 3	12,0	2,1	10,9
Ejemplo Comp. 4	12,3	1,2	7,9
Ejemplo Comp. 5	12,4	11,3	16,7
Ejemplo Comp. 6	2,5	11,2	17,3
Ejemplo Comp. 7	24,8	13,7	19,1
Ejemplo Comp. 8	12,2	11,1	16,7
Ejemplo Comp. 9	12,2	10,7	16,0

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Distribución de tamaño de partícula		
	D90% (μm)	D10%/D50%	D90%/D50%
Ejemplo 1	24,8	0,65	1,48
Ejemplo 2	9,4	0,59	1,68
Ejemplo 3	29,2	0,68	1,52
Ejemplo 4	7,5	0,46	1,92
Ejemplo 5	29,2	0,72	1,38
Ejemplo 6	4,4	0,28	2,44
Ejemplo 7	36,0	0,86	1,27
Ejemplo 8	9,1	0,56	1,64
Ejemplo 9	51,4	0,88	1,25
Ejemplo 10	23,9	0,63	1,58
Ejemplo 11	22,6	0,60	1,57
Ejemplo 12	21,0	0,56	1,63
Ejemplo 13	8,1	0,56	1,69
Ejemplo 14	28,7	0,12	2,73
Ejemplo 15	11,2	0,17	2,73
Ejemplo 16	24,3	0,67	1,46
Ejemplo Comp. 1	25,1	0,68	1,43
Ejemplo Comp. 2	10,1	0,59	1,71
Ejemplo Comp. 3	28,6	0,19	2,62
Ejemplo Comp. 4	21,6	0,15	2,73
Ejemplo Comp. 5	24,2	0,68	1,45
Ejemplo Comp. 6	27,0	0,65	1,56
Ejemplo Comp. 7	29,5	0,72	1,54
Ejemplo Comp. 8	25,2	0,66	1,51
Ejemplo Comp. 9	24,9	0,67	1,56

Varias propiedades de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenido en los Ejemplos 17 a 32 y los Ejemplos Comparativos 10 a 19 se muestran en la Tabla 2.

ES 2 599 646 T3

Tabla 2

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Contenido de Na (% en peso)	Contenido de S (% en peso)	Contenido de Na+S (% en peso)
Ejemplo 17	0,7232	0,0298	0,7530
Ejemplo 18	0,7906	0,0604	0,8510
Ejemplo 19	0,4579	0,0010	0,4589
Ejemplo 20	0,3360	0,0102	0,3462
Ejemplo 21	0,9424	0,1194	1,0618
Ejemplo 22	0,2279	0,0055	0,2335
Ejemplo 23	1,0424	0,1397	1,1821
Ejemplo 24	0,1127	0,0020	0,1146
Ejemplo 25	1,7237	0,1584	1,8822
Ejemplo 26	0,7725	0,0334	0,8059
Ejemplo 27	0,7657	0,0304	0,7961
Ejemplo 28	0,8049	0,0485	0,8534
Ejemplo 29	0,7312	0,0324	0,7636
Ejemplo 30	0,7523	0,0325	0,7848
Ejemplo 31	0,7298	0,0341	0,7639
Ejemplo 32	0,1865	0,1257	0,3122
Ejemplo Comp. 10	2,4023	0,4682	2,8705
Ejemplo Comp. 11	2,4724	0,0020	2,4744
Ejemplo Comp. 12	0,0250	0,1574	0,1824
Ejemplo Comp. 13	0,0281	0,0004	0,0285
Ejemplo Comp. 14	0,0081	0,0000	0,0081
Ejemplo Comp. 15	0,7421	0,0335	0,7756
Ejemplo Comp. 16	0,7302	0,0313	0,7615
Ejemplo Comp. 17	0,7296	0,0289	0,7585
Ejemplo Comp. 18	0,5890	0,3603	0,9492
Ejemplo Comp. 19	0,0737	0,0003	0,0740

ES 2 599 646 T3

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Contenido de Ni (% en peso)	Li (Ni+Mn) (mol/mol)	Área superficial específica BET (m ² /g)
Ejemplo 17	15,8	0,50	2,9
Ejemplo 18	15,2	0,48	2,1
Ejemplo 19	17,3	0,49	0,6
Ejemplo 20	12,1	0,42	0,3
Ejemplo 21	18,5	0,51	8,2
Ejemplo 22	10,9	0,35	0,2
Ejemplo 23	19,4	0,54	12,7
Ejemplo 24	6,6	0,32	0,1
Ejemplo 25	22,9	0,61	18,3
Ejemplo 26	15,5	0,50	2,6
Ejemplo 27	15,4	0,49	2,2
Ejemplo 28	12,1	0,51	1,9
Ejemplo 29	15,7	0,51	1,1
Ejemplo 30	15,7	0,50	1,5
Ejemplo 31	15,6	0,52	0,9
Ejemplo 32	15,9	0,50	2
Ejemplo Comp. 10	14,9	0,49	0,2
Ejemplo Comp. 11	15,0	0,51	0,3
Ejemplo Comp. 12	15,5	0,50	1,8
Ejemplo Comp. 13	15,9	0,51	2,9
Ejemplo Comp. 14	16,0	0,51	3,8
Ejemplo Comp. 15	3,2	0,50	3
Ejemplo Comp. 16	32,1	0,48	2,1
Ejemplo Comp. 17	13,9	0,99	9,3
Ejemplo Comp. 18	15,8	0,50	3,9
Ejemplo Comp. 19	15,8	0,50	4,5

ES 2 599 646 T3

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Distribución de tamaño de partícula		
	D10% (μm)	D50% (μm)	D90% (μm)
Ejemplo 17	11,0	16,9	24,8
Ejemplo 18	3,5	5,7	9,7
Ejemplo 19	13,1	19,2	29,2
Ejemplo 20	2,2	5,1	9,0
Ejemplo 21	15,2	21,0	29,1
Ejemplo 22	0,6	1,9	4,6
Ejemplo 23	24,5	28,4	36,0
Ejemplo 24	3,7	9,5	22,5
Ejemplo 25	36,1	41,0	51,6
Ejemplo 26	9,4	15,2	23,7
Ejemplo 27	8,7	14,3	22,5
Ejemplo 28	7,2	12,9	21,0
Ejemplo 29	2,9	5,0	8,4
Ejemplo 30	1,2	10,4	28,6
Ejemplo 31	0,8	4,6	12,3
Ejemplo 32	11,2	16,8	24,3
Ejemplo Comp. 10	12,2	17,9	26,1
Ejemplo Comp. 11	3,7	6,0	10,8
Ejemplo Comp. 12	2,2	10,9	28,7
Ejemplo Comp. 13	1,2	7,8	21,6
Ejemplo Comp. 14	11,2	16,7	24,2
Ejemplo Comp. 15	11,2	17,1	26,5
Ejemplo Comp. 16	13,9	19,2	29,8
Ejemplo Comp. 17	10,5	17,8	25,9
Ejemplo Comp. 18	10,9	16,6	24,7
Ejemplo Comp. 19	11,1	16,7	24,6

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Distribución de tamaño de partícula		Características de la batería
	D10% / D50%	D90% / D50%	Capacidad de descarga a l 10° ciclo (mAh/g)
Ejemplo 17	0,65	1,47	135
Ejemplo 18	0,61	1,70	136
Ejemplo 19	0,68	1,52	135
Ejemplo 20	0,43	1,76	131
Ejemplo 21	0,72	1,39	131
Ejemplo 22	0,32	2,42	128
Ejemplo 23	0,86	1,27	127
Ejemplo 24	0,39	2,37	124
Ejemplo 25	0,88	1,26	125
Ejemplo 26	0,62	1,56	135
Ejemplo 27	0,61	1,57	136
Ejemplo 28	0,56	1,63	135
Ejemplo 29	0,58	1,68	120
Ejemplo 30	0,12	2,75	119
Ejemplo 31	0,17	2,67	116
Ejemplo 32	0,67	1,45	134
Ejemplo Comp. 10	0,68	1,46	94
Ejemplo Comp. 11	0,62	1,80	95
Ejemplo Comp. 12	0,20	2,63	94
Ejemplo Comp. 13	0,15	2,77	106
Ejemplo Comp. 14	0,67	1,45	108
Ejemplo Comp. 15	0,65	1,55	110
Ejemplo Comp. 16	0,72	1,55	99
Ejemplo Comp. 17	0,59	1,46	103
Ejemplo Comp. 18	0,66	1,49	109
Ejemplo Comp. 19	0,66	1,47	97

5 Todas las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo obtenidas en los Ejemplos 17 a 32 presentan una capacidad de descarga nunca inferior a 115 mAh/g medida en el 10° ciclo. Por ello, las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención tenían una estructura de tipo espinela y estaban en la forma de un material para un electrodo positivo que tenía una excelente y gran capacidad de descarga debido a que se le añadió Na y S.

Como resultado, se confirmó que las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención tenían una excelente y gran capacidad de carga/descarga y por consiguiente eran eficaces como

sustancia activa para un electrodo positivo para baterías secundarias de electrolito no acuoso.

Aplicabilidad industrial

5 Las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la presente invención han mejorado considerablemente respecto de su capacidad de descarga y por consiguiente pueden usarse adecuadamente como partículas de sustancia activa para un electrodo positivo para baterías secundarias de electrolito no acuoso.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Partículas de sustancia activa para un electrodo positivo que comprenden un compuesto que tiene una estructura de tipo espinela que comprende al menos Li, Ni y Mn, y donde su relación molar de Li / (Ni + Mn) es de 0,3 a 0,65, el contenido de Ni es de 5 a 25% en peso, el contenido de Na es de 0,05 a 1,9% en peso, y el contenido de S es de 0,0005 a 0,16% en peso, y la suma del contenido de Na y el contenido de S es de 0,09 a 1,9005% en peso.
2. Partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la reivindicación 1, donde el compuesto que tiene una estructura de tipo espinela está representado por la fórmula: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ donde x está dentro del intervalo de 0,2 a 0,92 ($0,2 \leq x \leq 0,92$).
- 10 3. Partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según la reivindicación 1 ó 2, donde las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo tienen un área superficial específica de 0,05 a 20 m^2/g medido mediante el método BET.
- 15 4. Partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo comprenden partículas secundarias en forma de partículas primarias agregadas que tienen un diámetro medio de partículas secundaria de 1 a 50 μm .
5. Partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la distribución de tamaño de partícula de las partículas secundarias es tal que D10%/D50% es 0,1 a 1,0 y D90%/D50% es 1,0 a 2,8.
- 20 6. Partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el diámetro medio de las partículas primarias de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo no es más de 10 μm .
- 25 7. Partículas precursoras que comprenden, como un componente principal, un carbonato mixto que comprende al menos Ni y Mn y que tiene un contenido de Ni de 3 a 18% en peso, y un contenido de Na de 0,05 a 1,5% en peso y un contenido de S de 0,0005 a 0,12% en peso, siendo una suma del contenido de Na y el contenido de S de 0,07 a 1,6% en peso.
8. Partículas precursoras según la reivindicación 7, donde el carbonato mixto está representado por la fórmula: $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$ donde x está dentro del intervalo de 0,1 a 0,46 ($0,1 \leq x \leq 0,46$).
- 30 9. Partículas precursoras según la reivindicación 7 o bien la reivindicación 8, donde la distribución de tamaño de partícula de las partículas secundarias de las partículas precursoras es tal que D10%/D50% es de 0,1 a 1,0 y D90%/D50% es de 1,0 a 2,8.
10. Partículas precursoras según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, donde el diámetro medio de partícula de las partículas es 1 a 50 μm y donde las partículas tienen un área superficial específica BET de 3 a 150 m^2/g .
- 35 11. Partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 que se obtienen mezclando partículas precursoras según una cualquiera de la reivindicaciones 7 a 10 con un compuesto de litio, y luego se calcina la mezcla resultante en un intervalo de temperatura de 500 a 1300°C.
12. Un electrodo positivo que comprende partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 u 11, un agente conductor y un aglutinante.
- 40 13. Una batería secundaria con un electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo que comprende las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 u 11.
14. Uso de las partículas de sustancia activa para un electrodo positivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 u 11 en una batería secundaria con un electrolito no acuoso.

FIG. 1

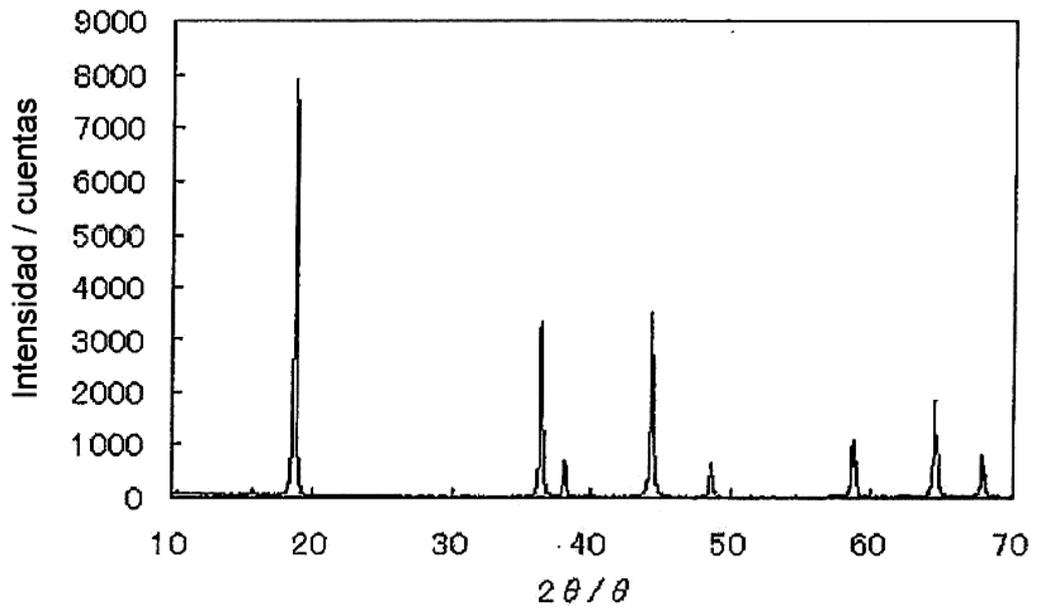


FIG. 2

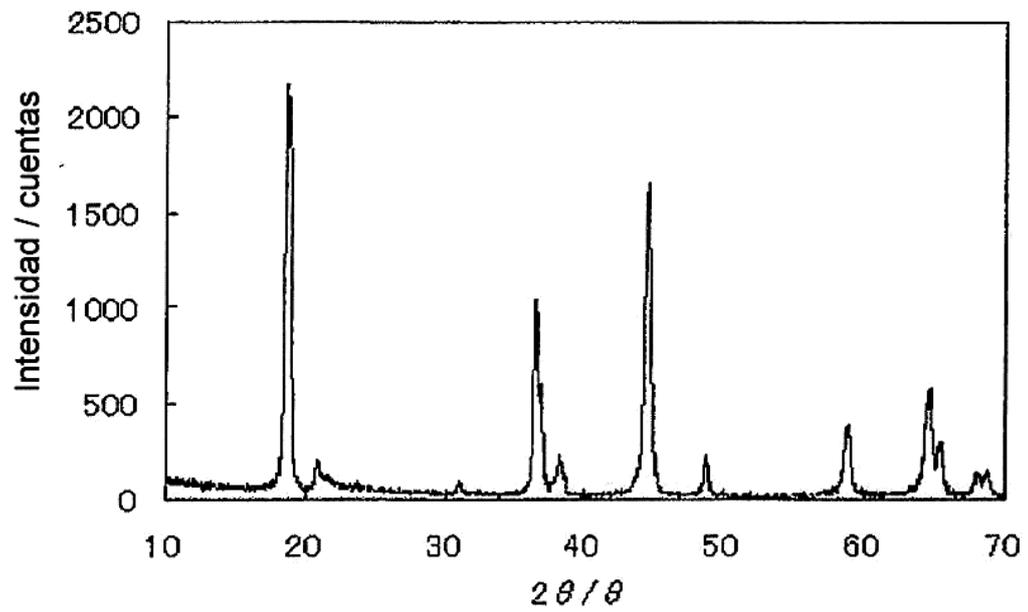


FIG. 3

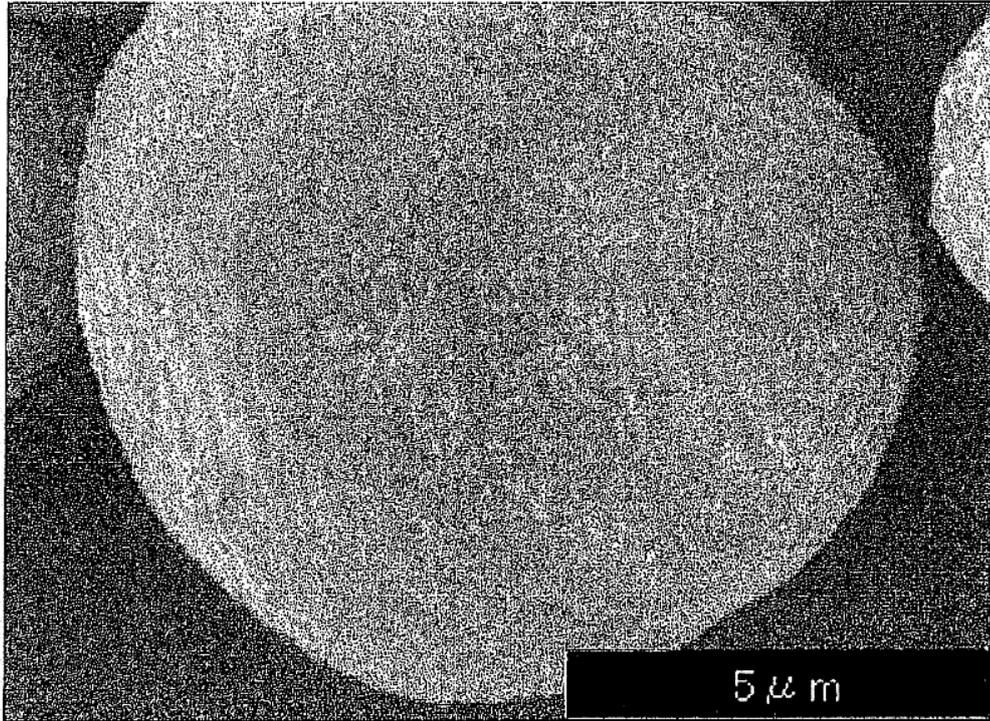


FIG. 4

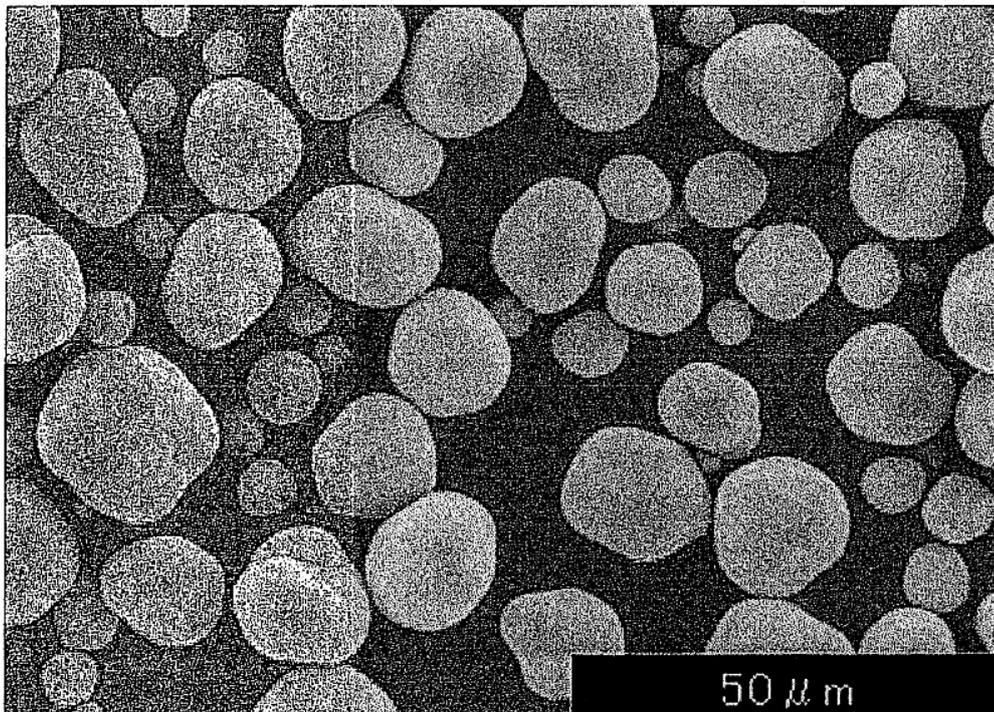


FIG. 5

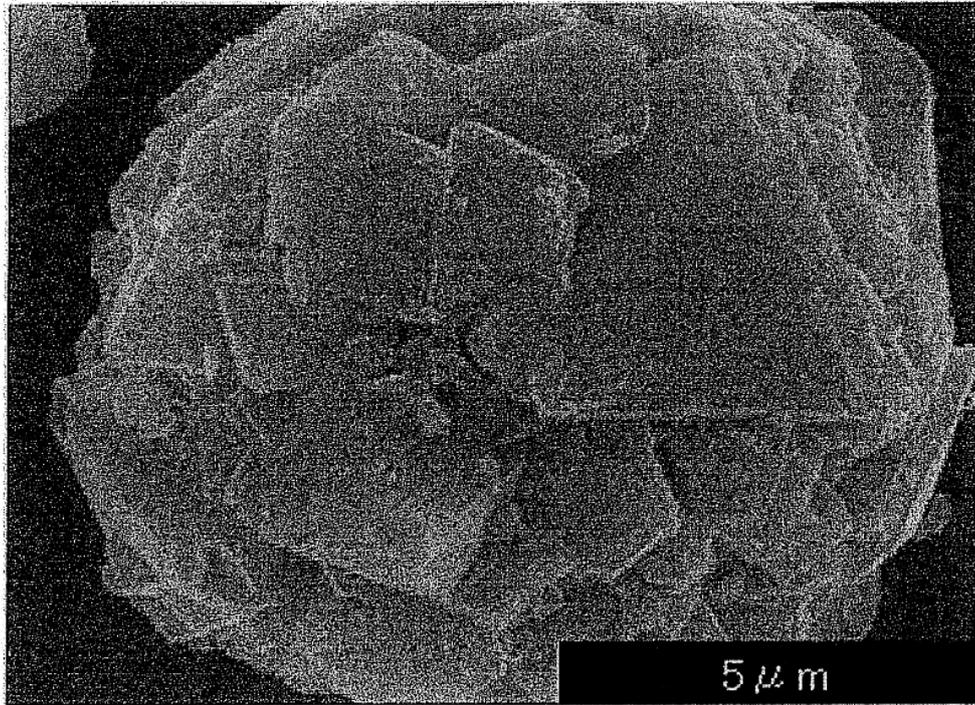


FIG. 6

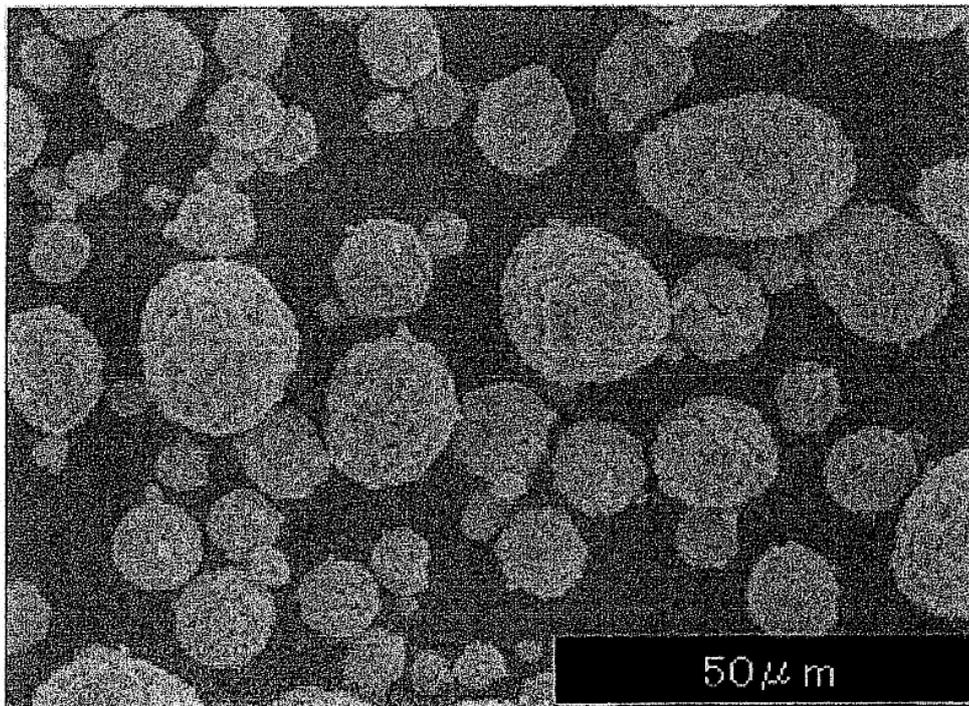


FIG. 7

