

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 782**

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: **22.03.2012 PCT/JP2012/057353**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.10.2012 WO12133113**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2012 E 12763014 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.08.2016 EP 2693535**

54 Título: **Polvo granular de material activo de electrodo positivo y método de producción del mismo, y batería secundaria de electrolito no acuoso**

30 Prioridad:

30.03.2011 JP 2011076581

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

16.03.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**YAMAMOTO, MANABU;
NISHIKAWA, DAISUKE;
SATO, KOUTA;
SASAKI, OSAMU y
SADAMURA, HIDEAKI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 605 782 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polvo granular de material activo de electrodo positivo y método de producción del mismo, y batería secundaria de electrolito no acuoso.

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a partículas de sustancia activa de electrodo positivo (cátodo) para baterías secundarias de electrolito no acuoso, que presentan una gran capacidad de carga/descarga y tienen excelentes características de ciclo y estabilidad térmica.

Antecedentes de la técnica

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

- 15 Hasta la fecha, como sustancias activas de electrodo positivo útiles para baterías secundarias de iones de litio del tipo de alta energía que presentan una tensión del orden de los 4 V, en general, se conocen el LiMn_2O_4 , que tiene una estructura de espinela, el LiMnO_2 , que tiene una estructura de capas en zigzag, el LiCoO_2 y el LiNiO_2 , que tienen una estructura de sal de roca en capas, o similares. Entre las baterías secundarias que usan estas sustancias activas, se han considerado las baterías secundarias de iones de litio, que usan el LiNiO_2 , debido a sus grandes capacidades de carga/descarga. No obstante, estos materiales tienden a deteriorarse en cuanto a la estabilidad térmica tras cargarse y la duración del ciclo de carga/descarga, y, por tanto, se ha hecho necesario mejorar aún más las propiedades de los mismos.

- 25 En concreto, cuando se libera litio desde el LiNiO_2 , la estructura cristalina del LiNiO_2 experimenta la distorsión de Jahn-Teller, debido a que el Ni^{3+} se convierte en Ni^{4+} . Cuando la cantidad de Li liberado alcanza 0,45, la estructura cristalina de dicha zona de liberación de litio del LiNiO_2 se transforma de un sistema hexagonal a un sistema monoclinico, y la liberación adicional de litio del mismo provoca la transformación de la estructura cristalina de un sistema monoclinico a un sistema hexagonal. Por lo tanto, cuando se repite la reacción de carga/descarga, la estructura cristalina del LiNiO_2 tiende a volverse inestable, de modo que las baterías secundarias resultantes tienden a sufrir el deterioro de las características del ciclo y la reacción no deseada entre el LiNiO_2 y la solución de electrolitos debida a la liberación de oxígeno de la misma, dando lugar al deterioro de las características de estabilidad térmica y de almacenamiento de las baterías secundarias. Para resolver estos problemas, se han realizado diversos estudios sobre materiales a los que se añaden Co y Al mediante la sustitución de una parte del Ni del LiNiO_2 . No obstante; estos materiales aún no han logrado resolver los problemas convencionales descritos anteriormente. Por lo tanto, sigue siendo necesario proporcionar un óxido de material compuesto que tenga una estabilidad superior.

- 30 Hasta la fecha, para mejorar diversas propiedades de las partículas de LiNiO_2 , tales como la estabilidad de la estructura cristalina, las características del ciclo de carga/descarga y la estabilidad térmica, se han probado diversos métodos. Por ejemplo, se conoce la técnica de recubrir la superficie de LiNiAlO_2 con un óxido de material compuesto de Li-Ni-Co-Mn, para mejorar sus características del ciclo (Documento de patente 1); la técnica en la que se mezclan entre sí diferentes tipos de materiales, es decir, un óxido de material compuesto de Li-Co y un óxido de material compuesto de Li-Ni-Co-Mn, para mejorar las características del ciclo de carga/descarga del óxido de material compuesto de Li-Co (Documento de patente 2); la técnica en la que se suspenden carbonato de litio, Ni(OH)_2 , Co(OH)_2 y carbonato de manganeso en el óxido de material compuesto de Li-Co, o se trata mecánicamente y se recubre el óxido de material compuesto de Li-Co con un óxido de material compuesto de Li-Ni-Co-Mn, para mejorar las características del ciclo de carga/descarga del óxido de material compuesto de Li-Co (Documento de patente 3 y Documento de patente 4); la técnica para mejorar la cristalinidad o la estabilidad térmica de las partículas de óxido de material compuesto mediante el recubrimiento de las partículas con un compuesto de flúor (Documentos de patente 7 y 8); y similares. Sin embargo, estas técnicas convencionales todavía siguen siendo insuficientes para mejorar las propiedades de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

- 35 En los últimos años, se ha encontrado que una sustancia activa de electrodo positivo que comprende Li_2MnO_3 perteneciente a un grupo espacial de C2/m y que tiene una mayor capacidad presenta grandes capacidades de carga/descarga. Sin embargo, se sabe que una batería secundaria producida usando la sustancia activa de electrodo positivo se debe cargar en un alto potencial y, por lo tanto, tiende a tener desventajas fatales, es decir, tiende a sufrir un deterioro de las características del ciclo (Documento de patente 5). Se ha informado de la técnica

que usa la sustancia activa del electrodo positivo anterior que tiene mejores características del ciclo. Sin embargo, la técnica sigue tendiendo a ser insuficiente en cuanto a la mejora de las características del ciclo (Documento de patente 6).

- 5 Además, a la luz de las razones descritas anteriormente, debido al aumento de la tensión a la que está sometida una batería cuando se carga, se produce la tendencia de que una sustancia activa de electrodo positivo usada en la batería se vuelve más inestable debido a la oxidación acelerada de un metal de transición contenido en la misma. La sustancia activa de electrodo positivo que comprende Li_2MnO_3 perteneciente a un grupo espacial de C2/m se ha de cargar a una alta tensión, y por lo tanto, es necesario que tenga una mayor estabilidad térmica.

Lista de citas

10 LITERATURAS DE PATENTE

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

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

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

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

- 15 Documento de patente 5: Solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (KOKAI) n.º 9-55211.

Documento de patente 6: Solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (KOKAI) n.º 2008-270201.

Documento de patente 7: Solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (KOKAI) n.º 2008-536285.

Documento de patente 8: Solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública (KOKAI) n.º 2010-232001.

Sumario de la invención

- 20 Problema por resolver mediante la invención

En la actualidad, se ha hecho muy necesario proporcionar una sustancia activa de electrodo positivo para las baterías secundarias de electrolito no acuoso que tenga excelentes capacidades de carga/descarga, características del ciclo y estabilidad térmica. Sin embargo, todavía no se ha obtenido la sustancia activa de electrodo positivo capaz de satisfacer por completo los requisitos anteriores.

- 25 En particular, en el campo de aplicación de los vehículos eléctricos, hay una gran demanda de baterías secundarias que tengan un peso ligero, una gran capacidad y una alta seguridad.

- 30 Por consiguiente, un objeto de la presente invención es proporcionar partículas de sustancia activa de electrodo positivo para baterías secundarias de electrolito no acuoso, que tengan grandes capacidades de carga/descarga, excelentes características del ciclo y una alta estabilidad térmica; un proceso de producción de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo; y una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprenda las partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Medios para resolver el problema

- 35 Es decir, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas de sustancia activa de electrodo positivo que comprenden un compuesto que tiene al menos un sistema cristalino perteneciente a un grupo espacial de R-3m y un sistema cristalino perteneciente a un grupo espacial de C2/m, comprendiendo el compuesto un óxido de material compuesto que comprende al menos Li, Mn y Co y/o Ni, un elemento A (al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg, Ti, Zr, Ca, Fe, Zn, Mo y Bi), boro y flúor, en el que se controla un contenido de Mn en el compuesto de manera que una relación molar del Mn con respecto a una suma de Ni, Co y Mn $[\text{Mn}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})]$ en el mismo no sea inferior a 0,55; un contenido de boro en el compuesto sea del 0,01 al 1 % en peso; un contenido de flúor en el compuesto sea del 0,01 al 5 % en peso; un contenido del elemento A en el compuesto sea del 0,004 al 9 % en peso; y una relación de intensidad relativa de una intensidad de pico de difracción máxima (a) que se observa a $2\theta = 20,8 \pm 1^\circ$ en un patrón de difracción de rayos X en polvo de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo medido usando un rayo Cu-K α con respecto a una intensidad de pico de difracción máxima (b) que se observa a $2\theta = 18,6 \pm 1^\circ$ en el patrón de difracción de rayos X de polvo [(a)/(b)] es de 0,02 a 0,2 (Invención 1).
- 45

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan las partículas de sustancia activa de electrodo descritas anteriormente en la Invención 1, en la que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo comprenden $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$, en la que M es Ni y/o Co; $0 < x \leq 1$, como un compuesto que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de R-3m, y $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$, en la que M' es Ni y/o Co; $0 < y \leq 1$, como un compuesto que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de C2/m (Invención 2).

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan las partículas de sustancia activa de electrodo positivo descritas en la Invención 1 o 2 anterior, en las que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo tienen una relación molar de Li/(Ni + Co + Mn) de 1,2 a 1,7 (Invención 3).

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan las partículas de sustancia activa de electrodo positivo descritas en una cualquiera de las Invenciones 1 a 3 anteriores, en las que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo tienen una superficie específica de 0,05 a 20 m^2/g , medida mediante un método de BET (Invención 4).

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan las partículas de sustancia activa de electrodo positivo descritas en una cualquiera de las Invenciones 1 a 4 anteriores, en las que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo se presentan en forma de partículas secundarias producidas por la agregación de partículas primarias de las mismas, partículas primarias que tienen un diámetro medio de partícula primaria no superior a 5 μm , y partículas secundarias que tienen un diámetro medio de partícula secundaria de 1 a 50 μm (Invención 5).

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso de producción de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo descritas en una cualquiera de las Invenciones 1 a 5 anteriores, que comprende cualquiera de una etapa (1) mezclar en seco partículas precursoras que comprenden un metal de transición, un compuesto de boro, un compuesto de litio, un compuesto de flúor y un compuesto del elemento A y, a continuación, calcinar la mezcla resultante; una etapa (2) mezclar en húmedo una suspensión o similar de las partículas precursoras que comprenden un metal de transición con el compuesto de boro, el compuesto de flúor y el compuesto del elemento A, secar la mezcla húmeda obtenida para obtener partículas secas, mezclar las partículas secas con el compuesto de litio, y a continuación, calcinar la mezcla resultante; y una etapa (3) de mezclar en seco o mezclar en húmedo las partículas precursoras que comprenden un metal de transición con el compuesto de boro y el compuesto de litio, calcinar las partículas de la mezcla seca o húmeda obtenida, mezclar en seco o mezclar en húmedo el producto calcinado con el compuesto de flúor y el compuesto del elemento A, y someter las partículas de la mezcla resultante a un tratamiento térmico (Invención 6).

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 de electrodo positivo descritas en una cualquiera de las Invenciones 1 a 5 anteriores (Invención 7).

Efecto de la invención

Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención pueden presentar grandes capacidades de carga/descarga, y mejores características del ciclo y de estabilidad térmica, y por lo tanto, se pueden usar adecuadamente como partículas de sustancias activas de electrodo positivo para las baterías secundarias de electrolito no acuoso.

Breve descripción de las figuras

La FIG. 1 es un patrón de difracción de rayos X de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo obtenidas en el Ejemplo 3.

La FIG. 2 es un diagrama que muestra los resultados de un ensayo de estabilidad térmica en el que una lámina de electrodo positivo obtenida mediante el recubrimiento de un sustrato con partículas de sustancia activa de electrodo positivo obtenidas en el Ejemplo 1 y en el Ejemplo comparativo 3 se sometió a ciclos de carga/descarga.

Realizaciones preferidas para llevar a cabo la invención

A continuación, se describe más detalladamente la construcción de la presente invención.

Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención comprenden un compuesto que tiene al menos un sistema cristalino perteneciente a un grupo espacial de R-3m y un sistema cristalino perteneciente a un grupo espacial de C2/m, y están en forma de un compuesto que comprende un óxido de material compuesto que comprende al menos Li, Mn y Co y/o Ni, un elemento A (al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg, Ti, Zr, Ca, Fe, Zn, Mo y Bi), boro y flúor. Entretanto, la sustancia que comprende un óxido de material compuesto que comprende al menos Li, Mn y Co y/o Ni, un elemento A (al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg, Ti, Zr, Ca, Fe, Zn, Mo y Bi), boro y flúor puede

- 5 obtenerse mediante la mezcla de partículas precursoras que contienen metales de transición preparadas previamente, un compuesto de boro, un compuesto de litio, un compuesto de flúor y un compuesto del elemento A entre sí mediante diversos métodos, y sometiendo después la mezcla resultante de calcinación o tratamiento térmico. Por lo tanto, la sustancia anterior no es necesariamente una sustancia en la que los respectivos elementos estén uniformemente dispersados en la misma. En la presente invención, para simplificar, dicha sustancia se puede denominar de vez en cuando en el presente documento un "compuesto". Además, la mezcla calcinada (es decir, el compuesto) se encuentra en forma de partículas, y por lo tanto, a veces, puede significar las propias partículas de sustancia activa de electrodo positivo.
- 10 El compuesto que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de R-3m incluye preferentemente los compuestos representados por la fórmula: $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$, en la que M es Ni y/o Co; $0 < x \leq 1$. Los ejemplos específicos de $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ incluyen $\text{LiCo}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ y $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}_x)\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$.
- Entretanto, el carácter numérico "3" del grupo espacial anterior de "R-3m", en realidad, se indica con un "signo diacrítico" como "3̄", pero, en el presente documento, es conveniente expresar el símbolo del grupo espacial simplemente por "R-3m".
- 15 El compuesto que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de C2/m incluye preferentemente aquellos compuestos representados por la fórmula: $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$, en la que M' es Ni y/o Co; $0 < y \leq 1$.
- 20 Cuando las partículas de sustancia activa de electrodo positivo (compuesto) de acuerdo con la presente invención se someten a un análisis de difracción de rayos X de polvo usando un rayo Cu-K α como fuente de radiación, se observa un pico inherente a $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$ como el compuesto que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de R-3m a $2\theta = 18,6 \pm 1^\circ$ en el patrón de difracción de polvo, mientras que otro pico inherente a $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ como el compuesto que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de C2/m se observa a $2\theta = 20,8 \pm 1^\circ$ en el patrón de difracción de polvo.
- 25 En las partículas de sustancia activa de electrodo positivo (compuesto) de acuerdo con la presente invención, la relación de intensidad relativa de una intensidad de pico de difracción máxima (a) que se observa a $2\theta = 20,8 \pm 1^\circ$ en el patrón de difracción de rayos X de polvo con respecto a una intensidad de pico de difracción máxima (b) que se observa a $2\theta = 18,6 \pm 1^\circ$ en el patrón de difracción de rayos X de polvo [(a)/(b)] es de 0,02 a 0,2. Cuando la relación de intensidad relativa [(a)/(b)] es inferior a 0,02, las partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes tienden a no presentar suficientes capacidades de carga/descarga, debido a una cantidad excesivamente baja compuesto que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de C2/m. Cuando la relación de intensidad relativa [(a)/(b)] es superior a 0,2, los iones de litio des partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes tienden a no moverse apenas fácilmente debido a una cantidad excesivamente elevada del compuesto que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de C2/m, de modo que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo tienden a no presentar suficientes capacidades de carga/descarga. La relación de intensidad relativa [(a)/(b)] es preferentemente de 0,02 a 0,15, más preferentemente de 0,02 a 0,12 y aún más preferentemente de 0,025 a 0,08.
- 30
- 35 En las partículas de electrodo positivo de sustancia activa (compuesto) de acuerdo con la presente invención, la relación molar del Li con respecto a la suma de Ni, Co y Mn [$\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$] en las mismas es preferentemente de 1,2 a 1,7. Cuando la relación molar de $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ es inferior a 1,2, las partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes tienden sufrir un deterioro en su capacidad de carga debido a una menor cantidad de litio en las mismas, que contribuye a la carga. Cuando la relación molar de $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ es superior a 1,7, las partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes tienden, por el contrario, a sufrir un deterioro en la capacidad de descarga debido a una cantidad excesivamente elevada de litio en las mismas. La relación molar de $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es más preferentemente de 1,25 a 1,65 y aún más preferentemente de 1,3 a 1,6.
- 40
- 45 En las partículas de sustancia activa de electrodo positivo (compuesto) de acuerdo con la presente invención, el contenido de Mn de las mismas se controla de manera que la relación molar de Mn con respecto a la suma de Ni, Co y Mn [$\text{Mn}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$] en las mismas no sea inferior a 0,55. Cuando la relación molar de $\text{Mn}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ es inferior a 0,55, el compuesto que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de C2/m tiende a formarse en una cantidad suficiente, de modo que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo tienden a sufrir un deterioro de sus capacidades de carga/descarga. La relación molar de $\text{Mn}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es preferentemente no inferior a 0,56, más preferentemente no inferior a 0,06 y todavía más preferentemente no inferior a 0,65. El límite superior de la relación molar de $\text{Mn}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ es preferentemente de aproximadamente 0,95.
- 50
- 55 En las partículas de sustancia activa de electrodo positivo (compuesto) de acuerdo con la presente invención, el contenido de Ni en las mismas se controla de manera que la relación molar del Ni con respecto a la suma de Ni, Co y Mn [$\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$] es preferentemente de 0 a 0,45. Cuando la relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$ es superior a 0,45, las partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes tienden sufrir un deterioro de la estabilidad térmica. El contenido de Ni (relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn})$) en las partículas de sustancia activa de electrodo

positivo es más preferentemente de 0 a 0,4 y aún más preferentemente de 0 a 0,35.

5 En las partículas de sustancia activa de electrodo positivo (compuesto) de acuerdo con la presente invención, el contenido de Co en las mismas se controla de manera que la relación molar del Co con respecto a la suma de Ni, Co y Mn $[Co/(Ni + Co + Mn)]$ en las mismas es preferentemente de 0 a 0,45. Cuando la relación molar de $Co/(Ni + Co + Mn)$ es superior a 0,45, las partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes tienden a sufrir un deterioro en la estabilidad de su estructura. El contenido de Co (relación molar de $Co/(Ni + Co + Mn)$) en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es más preferentemente de 0 a 0,4 y aún más preferentemente de 0 a 0,35.

10 Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo (compuesto) de acuerdo con la presente invención comprenden boro en una cantidad del 0,01 al 1 % en peso. Cuando el contenido de boro en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es inferior al 0,01 % en peso, la batería secundaria producida usando las partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes tiende a no experimentar una mejora de las características del ciclo ni de la estabilidad térmica. Cuando el contenido de boro en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es superior al 1 % en peso, las partículas de sustancia activa de electrodo positivo tienden a sufrir un deterioro en las capacidades de carga/descarga. El contenido de boro en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es preferentemente del 0,012 al 0,8 % en peso, más preferentemente del 0,015 al 0,5 % en peso y aún más preferentemente del 0,02 al 0,3 % en peso.

20 Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo (compuesto) de acuerdo con la presente invención comprenden flúor en una cantidad del 0,01 al 5 % en peso. Cuando el contenido de flúor en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es inferior al 0,01 % en peso, la batería secundaria producida usando las partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes tiende a no experimentar una mejora de las características del ciclo ni de la estabilidad térmica. Cuando el contenido de flúor en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es superior al 5 % en peso, las partículas de sustancia activa de electrodo positivo tienden a sufrir un deterioro en las capacidades de carga/descarga. El contenido de flúor en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es preferentemente del 0,02 al 4 % en peso, más preferentemente del 0,03 al 3 % en peso y aún más preferentemente del 0,04 al 2 % en peso.

30 Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo (compuesto) de acuerdo con la presente invención comprenden el elemento de A (al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg, Ti, Zr, Ca, Fe, Zn, Mo y Bi) en una cantidad del 0,004 al 9 % en peso. Cuando el contenido del elemento A en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es inferior al 0,004 % en peso, la batería secundaria producida usando las partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes tiende a no experimentar una mejora de las características del ciclo ni de la estabilidad térmica. Cuando el contenido del elemento A en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es superior al 9 % en peso, las partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes tienden a sufrir un deterioro de las capacidades de carga/descarga. El contenido del elemento A en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es preferentemente del 0,01 al 5 % en peso, más preferentemente del 0,02 al 3 % en peso y aún más preferentemente del 0,02 al 1,5 % en peso.

La superficie específica de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención medida mediante un método de BET es preferentemente de 0,05 a 20 m²/g, más preferentemente de 0,15 a 10 m²/g y aún más preferentemente de 0,3 a 6 m²/g.

40 Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención están en forma de partículas secundarias producidas mediante la agregación de las partículas primarias de las mismas. El diámetro medio de partícula primaria de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo preferentemente no es superior a 5 µm, más preferentemente es de 0,005 a 2 µm y aún más preferentemente es de 0,01 a 0,8 µm.

45 El diámetro medio de partícula secundaria de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención es preferentemente de 1 a 50 µm. Cuando el diámetro medio de partícula secundaria de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es inferior a 1 µm, las partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes tienden a presentar una reactividad demasiado elevada con una solución de electrolito debido al aumento excesivo de la zona de contacto con la solución de electrolito, y por lo tanto, tienden a sufrir un deterioro de la estabilidad en la carga. Cuando el diámetro medio de partícula secundaria de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es superior a 50 µm, el electrodo positivo resultante tiende a presentar un aumento de la resistencia interna, y por lo tanto, tiende a sufrir un deterioro de las características de velocidad de carga/descarga. El diámetro medio de partícula secundaria de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo es más preferentemente de 2 a 30 µm y aún más preferentemente de 3 a 20 µm.

55 A continuación, se describe el procedimiento de producción de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo (compuesto) de acuerdo con la presente invención.

Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo (compuesto) de acuerdo con la presente invención pueden

producirse mezclando partículas precursoras que contienen metales de transición preparadas previamente con un compuesto de boro, un compuesto de litio, un compuesto de flúor y un compuesto del elemento A, y después calcinando la mezcla resultante.

5 Las partículas precursoras que contienen metales de transición anteriores usadas en la presente invención se pueden producir mediante el suministro de una solución mixta que comprende una sal de níquel, una sal de cobalto y una sal de manganeso a concentraciones deseadas y una solución alcalina acuosa en un recipiente de reacción, controlando un valor de pH de la suspensión resultante hasta de 7,5 a 13, haciendo circular la suspensión rebosada a través de un recipiente de concentración conectado a un tubo de rebosamiento en el recipiente de reacción mientras se controla una velocidad de concentración de la suspensión en el recipiente de concentración y, a
10 continuación, haciendo reaccionar los respectivos componentes hasta que la concentración de la partículas precursoras en la suspensión del recipiente de reacción y un recipiente de precipitación alcanza de 0,2 a 15 mol/l. Como alternativa, las partículas precursoras también se pueden obtener a partir de la suspensión rebosada sin usar el recipiente de concentración. Una vez terminada la reacción, el producto resultante se puede someter al lavado con agua, al secado y a la pulverización por métodos habituales.

15 Las partículas precursoras que contienen metales de transición usadas en la presente invención no se limitan a unas en particular, pudiéndose usar diversos compuestos de metales de transición en la presente invención. Los ejemplos de las partículas precursoras que contienen metales de transición incluyen partículas de óxidos, hidróxidos y carbonatos de metales de transición, así como mezclas de las mismas. Entre estas partículas precursoras, se prefieren las partículas de hidróxidos o carbonatos de metales de transición.

20 Las partículas precursoras usadas en la presente invención tienen preferentemente un diámetro medio de partícula de 1 a 50 μm y una superficie específica BET de 0,5 a 300 m^2/g .

25 El compuesto de boro usado en la presente invención no se limita a ninguno en particular, pudiéndose usar diversos compuestos de boro en la presente invención. Los ejemplos del compuesto de boro incluyen trióxido de diboro, ácido bórico (ácido ortobórico), ácido metabórico, ácido tetrabórico y diversos boratos tales como borato de litio. Entre estos compuestos de boro, se prefiere el ácido bórico. El compuesto de boro puede combinarse con las partículas precursoras en una cantidad del 0,02 al 10 % en peso basada en el peso de las partículas precursoras anteriores.

30 El compuesto de litio usado en la presente invención no se limita a ninguno en particular, pudiéndose usar diversas sales de litio en la presente invención. Los ejemplos del compuesto de litio incluyen monohidrato de hidróxido de litio, 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, se prefiere el carbonato de litio. El compuesto de litio puede combinarse con las partículas precursoras en una cantidad del 20 al 100 % en peso basada en el peso de las partículas precursoras.

35 El compuesto de flúor usado en la presente invención no se limita a ninguno en particular, pudiéndose usar diversos compuestos de flúor en la presente invención. Los ejemplos del compuesto de flúor incluyen fluoruro de litio, fluoruro de aluminio, fluoruro de magnesio, fluoruro de amonio, fluoroacetato de sodio y fluoruro de alilo. Entre estos compuestos de flúor, se prefieren el fluoruro de amonio y fluoruro de aluminio. El compuesto de flúor puede combinarse con las partículas precursoras en una cantidad del 0,01 al 20 % en peso basada en el peso de las partículas precursoras.

40 El compuesto del elemento A usado en la presente invención no se limita a ninguno en particular, pudiéndose usar diversos óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, nitratos, clorhidratos y oxalatos de Al, Mg, Ti, Zr, Ca, Fe, Zn, Mo y Bi, así como alcóxidos o similares de estos elementos en la presente invención. Los ejemplos del compuesto de aluminio como compuesto del elemento de A incluyen sulfato de aluminio, nitrato de aluminio, aluminato de sodio y fluoruro de aluminio. El compuesto del elemento A puede combinarse con las partículas precursoras en una cantidad del 0,005 al 40 % en peso basada en el peso de las partículas precursoras.

45 Además, como un solo compuesto que funcione tanto de compuesto de flúor como de compuesto del elemento A, se puede usar un compuesto de flúor del elemento A, mediante el que se pueden añadir ambos elementos al mismo tiempo. El compuesto de flúor del elemento A puede combinarse con las partículas precursoras en una cantidad del 0,015 al 23 % en peso basada en el peso de las partículas precursoras.

50 Además, el compuesto de litio usado en la presente invención tiene preferentemente un diámetro medio de partícula no superior a 50 μm y más preferentemente no superior a 30 μm . Cuando el diámetro medio de partícula del compuesto de litio es superior a 50 μm , el compuesto de litio tiende a apenas mezclarse uniformemente con las partículas precursoras, de manera que puede ser difícil obtener partículas de óxido de material compuesto que tengan una buena cristalinidad.

55 El tratamiento de mezcla de las partículas precursoras que contienen metales de transición con el compuesto de boro, el compuesto de litio, el compuesto de flúor y el compuesto del elemento A se puede realizar bien mediante un

método en seco o un método en húmedo, siempre que se puedan mezclar uniformemente entre sí.

El tratamiento de mezcla de las partículas precursoras que contienen metales de transición con los respectivos compuestos se puede realizar a la vez. Como alternativa, las partículas precursoras que contienen metales de transición se pueden mezclar primero con uno o más compuestos específicos entre estos compuestos, seguido de la calcinación de la mezcla obtenida, y el producto calcinado resultante se puede mezclar con el resto de uno o más compuestos.

Como el proceso de producción de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención, cabe mencionar un proceso que incluye la etapa de mezclar en seco las partículas precursoras que contienen metales de transición, el compuesto de boro, el compuesto de litio, el compuesto de flúor y el compuesto del elemento A y luego calcinar la mezcla resultante, o en un proceso que incluye la etapa de mezclar en húmedo una suspensión o similar de las partículas precursoras que contienen metales de transición con el compuesto de boro, el compuesto de flúor y el compuesto del elemento A, secar la mezcla húmeda obtenida para obtener partículas secas, mezclar las partículas secas con el compuesto de litio, y luego, calcinar la mezcla resultante.

La temperatura de calcinación usada en los procesos de producción es preferentemente de 500 a 1.500 °C. Cuando la temperatura de calcinación es inferior a 500 °C, la reacción del Li con el Ni, Co y Mn puede no producirse suficientemente, de modo que estos elementos tienden a apenas formarse en un material compuesto de los mismos. Cuando la temperatura de calcinación es superior a 1.500 °C, la sinterización tiende a producirse en exceso. La temperatura de calcinación es más preferentemente de 700 a 1.200 °C y aún más preferentemente de 800 a 1.050 °C. La atmósfera tras la calcinación es preferentemente una atmósfera de gas oxidante, y más preferentemente aire atmosférico normal. El tiempo de calcinación es preferentemente de 1 a 30 horas.

Además, como proceso de producción de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención, también cabe mencionar un proceso que incluye la etapa de mezclar en seco o mezclar en húmedo las partículas precursoras que contienen metales de transición con el compuesto de boro y el compuesto de litio, calcinar las partículas de la mezcla seca o húmeda obtenida, mezclar en seco o mezclar en húmedo el producto calcinado con el compuesto de flúor y el compuesto del elemento A, y someter las partículas de la mezcla resultante a un tratamiento térmico.

La temperatura de calcinación usada en el proceso de producción anterior es preferentemente de 500 a 1.500 °C. Cuando la temperatura de calcinación es inferior a 500 °C, la reacción del Li con el Ni, Co y Mn puede no producirse suficientemente, de modo que estos elementos apenas tienden a formarse en un material compuesto de los mismos. Cuando la temperatura de calcinación es superior a 1.500 °C, la sinterización tiende a proceder en exceso. La temperatura de calcinación es más preferentemente de 700 a 1.200 °C y aún más preferentemente de 800 a 1.050 °C. La atmósfera tras la calcinación es preferentemente una atmósfera de gas oxidante, y más preferentemente aire atmosférico normal. El tiempo de calcinación es preferentemente de 1 a 30 horas.

La temperatura del tratamiento térmico es preferentemente de 100 a 1.100 °C, más preferentemente de 200 a 900 °C y aún más preferentemente de 300 a 500 °C. La atmósfera tras el tratamiento térmico es preferentemente una atmósfera de gas oxidante, y más preferentemente aire atmosférico normal. El tiempo de tratamiento térmico es preferentemente de 1 a 30 horas.

En la presente invención, se requiere esencialmente que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes comprendan un compuesto que comprenda al menos un sistema cristalino perteneciente a un grupo espacial de R-3m y un sistema cristalino perteneciente a un grupo espacial de C2/m en dimensiones específicas. Con el fin de permitir que el compuesto obtenido mediante la calcinación comprenda los dos tipos anteriores de sistemas cristalinos en proporciones específicas, se puede requerir básicamente preparar las partículas precursoras cuyo contenido de Mn se controle de modo que la relación molar de Mn/(Ni + Co + Mn) en las mismas no sea inferior a 0,55 y que preferentemente sea de 0,55 a 0,95. Como método de control de la relación molar de Mn/(Ni + Co + Mn) en las partículas precursoras en el intervalo anterior, se puede usar el método de control de las cantidades de la sal de níquel, la sal de cobalto y la sal de manganeso como las materias primas, el método de control de un valor de pH de la solución de reacción, el método de control de una cantidad de un agente complejante tal como amoníaco, o similares. Entretanto, el sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de R-3m se deriva del compuesto anterior de $\text{LiM}_x\text{Mn}_{1-x}\text{O}_2$, mientras que el sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de C2/m se deriva del compuesto anterior $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$. Estos compuestos se producen al mismo tiempo a través de una serie de etapas de producción, y las proporciones entre los mismos se pueden determinar básicamente de acuerdo con el contenido de Li y Mn en las partículas precursoras como se ha descrito anteriormente.

En el método de control de un valor de pH de la solución de reacción, cuando se baja el valor de pH de la solución de reacción, se tiende a reducir la relación de las intensidades de los picos [(a)/(b)], es decir, se reduce la cantidad de $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de C2/m. Por el contrario, cuando se eleva el valor de pH de la solución de reacción, se tiende a aumentar la relación de las intensidades de los picos [(a)/(b)], es decir, se aumenta la cantidad de $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ que tiene un sistema cristalino que pertenece a

un grupo espacial de C2/m.

5 En el método de control de una cantidad de agente complejante añadida a la solución de reacción, cuando la cantidad del agente complejante añadida a la solución de reacción se reduce, se tiende a reducir la relación de las intensidades de los picos [(a)/(b)], es decir, se reduce la cantidad de $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de C2/m. Por el contrario, cuando la cantidad del agente complejante añadida a la solución de reacción se aumenta, se tiende a aumentar la relación de las intensidades de los picos [(a)/(b)], es decir, se aumenta la cantidad de $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de C2/m.

10 Como agente complejante, se pueden usar uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en sustancias que suministran iones de amonio, hidrazina, ácido etilendiaminotetraacético, ácido nitorilotriacético, ácido uracil-diacético, dimetilgloxima, ditizona, oxina, acetyl-acetona y glicina.

15 Además, la relación de las intensidades de los picos [(a)/(b)] puede variar mediante el control de las condiciones de calcinación. Es decir, cuando se eleva la temperatura de calcinación, se tiende a reducir la relación de las intensidades de los picos [(a)/(b)], es decir, se reduce la cantidad de $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de C2/m. Por el contrario, cuando la temperatura de calcinación cae, se tiende a aumentar la relación de las intensidades de los picos [(a)/(b)], es decir, se aumenta la cantidad de $\text{Li}_2\text{M}'_{(1-y)}\text{Mn}_y\text{O}_3$ que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de C2/m.

A continuación, se describe el electrodo positivo que comprende las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención.

20 Cuando se produce el electrodo positivo que comprende las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención, se añaden un agente conductor y un aglutinante, y se mezclan, a las partículas de sustancia activa de electrodo positivo mediante un método habitual. Los ejemplos del agente conductor preferido incluyen negro de acetileno, negro de carbono y grafito. Los ejemplos del aglutinante preferido incluyen poli(tetrafluoroetileno) y el de poli(fluoruro de vinilideno).

25 La batería secundaria producida usando las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención comprende el electrodo positivo anterior, un electrodo negativo y un electrolito.

Los ejemplos de la sustancia activa del electrodo negativo que se pueden usar para la producción del electrodo negativo incluyen litio metálico, aleaciones de litio/aluminio, aleaciones de litio/estaño, grafito y negro de plomo.

30 Además, como disolvente para la solución de electrolito, se puede usar una combinación de carbonato de etileno y carbonato de dietilo, así como un disolvente orgánico que comprenda al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en carbonatos tales como carbonato de propileno y carbonato de dimetilo, y éteres, tales como dimetoxietano.

35 Además, como electrolito, se puede usar una solución preparada mediante la disolución de hexafluoruro de fosfato de litio, así como al menos una sal de litio seleccionada del grupo que consiste en perclorato de litio y tetrafluoruro de borato de litio en el disolvente anterior.

40 La batería secundaria producida usando las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención tiene una capacidad de descarga inicial no inferior a 190 mAh/g, preferentemente no inferior a 200 mAh/g, más preferentemente no inferior a 220 mAh/g y aún más preferentemente no inferior a 230 mAh/g, medida mediante el método de evaluación mencionado a continuación. La capacidad de descarga inicial de la batería secundaria es preferentemente lo más alta posible. La relación de una capacidad de descarga en el ciclo 32º con respecto a una capacidad de descarga en el ciclo 3º [(capacidad de descarga del ciclo 32º)/(capacidad de descarga del ciclo 3º) x 100 (%)] de la batería secundaria no es inferior al 85 %, preferentemente no es inferior al 90 %, más preferentemente no es inferior al 98 % y aún más preferentemente no es inferior al 99 %.

45 La estabilidad térmica del electrodo positivo que comprende las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención se puede controlar de manera que la temperatura de inicio de generación de calor del electrodo positivo medida mediante el método de evaluación mencionado a continuación no es inferior a 215 °C, preferentemente no es inferior a 220 °C, más preferentemente no es inferior a 225 °C y todavía más preferentemente no es inferior a 235 °C. La temperatura de inicio de la generación de calor del electrodo positivo es preferentemente lo más alta posible.

50 <Función>

Los presentes inventores consideran que, en la presente invención, los componentes de boro, flúor y elemento A están presentes en la superficie de las respectivas partículas primarias que, a su vez, están presentes en las

respectivas partículas secundarias esencialmente sin la formación de una solución sólida de las mismas en las partículas de sustancia activa de electrodo positivo, y la interacción entre estos componentes y el compuesto Li-Mn presente en la superficie de las respectivas partículas sirve para suprimir el contacto excesivo entre la solución de electrolito y el material del electrodo positivo, de manera que la batería secundaria resultante puede tener mejores características del ciclo y estabilidad térmica.

Ejemplos

Los ejemplos típicos de la presente invención son los siguientes.

La superficie específica BET se midió mediante un método de BET usando nitrógeno.

El contenido del elemento A, litio, níquel, cobalto, manganeso y boro que constituyen las partículas de sustancia activa de electrodo positivo se determinaron de la siguiente manera. Es decir, se disolvieron las partículas de sustancia activa de electrodo positivo en un ácido, y se analizó la solución resultante mediante un dispositivo espectroscópico de emisión de plasma "ICPS-7500" (fabricado por Shimadzu Seisakusho Co., Ltd.).

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

Se observaron el diámetro medio de partícula primaria y el diámetro medio de partícula secundaria de las partículas, y se determinaron usando un microscopio electrónico de barrido "SEM-EDX" dotado de un analizador de rayos X de tipo dispersión de energía (fabricado por Hitachi High-Technologies Corp.).

Se evaluaron las características de carga/descarga y las características del ciclo de la celda de botón producida mediante el uso de las partículas de sustancia activa del electrodo positivo.

En primer lugar, se mezclaron entre sí 84 % en peso del óxido de material compuesto como un sustancia activa de electrodo positivo, 4 % en peso de negro de acetileno y 4 % en peso de un grafito "KS-6", ambos sirviendo como material conductor, y 8 % en peso de fluoruro de polivinilideno disuelto en *N*-metil-pirrolidona como aglutinante, y se aplicó la mezcla resultante sobre una plancha metálica de aluminio y luego se secó a 150 °C. Se cortaron las planchas así obtenidas a 16 mm de diámetro y después se unieron por compresión entre sí a una presión de 1 t/cm², produciendo de esta manera un electrodo que tenía un espesor de 50 μm y usando el electrodo así producido como un electrodo positivo. Se usó una plancha metálica de litio cortada a 16 mm de diámetro como electrodo negativo, y se usó una solución preparada mediante la mezcla de CE y DMC entre sí en una proporción en volumen de 1:2 en la que se disolvió 1 mol/l de LiPF₆, como solución de electrolito, produciéndose así una celda de botón de tipo CR2032.

El ciclo de carga/descarga inicial de la celda de botón se realizó de la siguiente manera. Es decir, mientras se mantenía a 25 °C, se cargó la celda de botón a una densidad de corriente de 20 mA/g hasta alcanzar 4,6 V, y luego se cargó a una tensión constante hasta que el valor de la corriente alcanzó 1/100, y se descargó a una densidad de corriente de 20 mA/g hasta alcanzar los 2,0 V. en el segundo ciclo y en posteriores ciclos de carga/descarga, mientras se mantenía a 25 °C, se cargó la celda de botón a 54 mA/g hasta alcanzar los 4,6 V, y después se descargó a 135 mA/g hasta alcanzar los 2,0 V.

Se llevó a cabo el siguiente ensayo de estabilidad térmica usando las partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Se sometió la celda de botón de tipo CR2032 producida mediante el mismo método que se ha descrito anteriormente, mientras se mantenía a 25 °C, a ciclos iniciales de carga/descarga en los que la celda se cargó a 20 mA/g hasta alcanzar los 4,8 V y se cargó adicionalmente a una tensión constante hasta crear un valor de corriente de 1/10, y luego se descargó a 20 mA/g hasta alcanzar los 2,0 V, y tras ello, se sometió a un segundo ciclo de carga en el que la celda se cargó a 20 mA/g hasta alcanzar los 4,8 V y se cargó adicionalmente a una tensión constante hasta crear un valor de corriente de 1/10. En estas condiciones, se desmontó rápidamente la celda de botón para sacar el electrodo positivo de la misma. A continuación, se colocó 1 mg de la pieza de ensayo de electrodo positivo en una celda de presión SUS cerrada herméticamente en la coexistencia de 2,0 μl de una solución de electrolito que comprendía LiPF₆ 1 M/(EC: DEC = 1: 1), y se sometió a análisis térmico diferencial a una velocidad de barrido de 5 °C/min en un intervalo de temperaturas desde la temperatura ambiente hasta 460 °C usando un analizador térmico diferencial "DSC-60" fabricado por Shimadzu Corp. En la presente invención, por ejemplo, en la FIG. 2 que muestra un gráfico de un flujo de calor con respecto a una temperatura, la temperatura en una parte de elevación de un pico máximo del flujo de calor se definió como una temperatura de iniciación de la generación de calor.

Ejemplo 1:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 50 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, y una solución acuosa de carbonato de sodio al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado fuera del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez finalizada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua y se secó a 105 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, las partículas de carbonato de litio y el ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 830 °C durante 5 horas bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato de aluminio, y mientras se agitaba a 20 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 80 °C durante 2 h. Se filtró la suspensión así obtenida y se secó el sólido resultante a 105 °C durante la noche y después se sometió a tratamiento térmico a 350 °C durante 5 horas bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose de ese modo partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Como resultado de someter las partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes a análisis de difracción de rayos X, se confirmó que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo comprendían un sistema cristalino perteneciente a un grupo espacial de R-3m y un sistema cristalino perteneciente a un grupo espacial de C2/m, y resultaron tener una relación de intensidad de pico [(a)/(b)] de 0,071.

Además, como resultado de someter las partículas de sustancia activa de electrodo positivo resultantes al análisis de la composición de ICP, se confirmó que la relación molar de Li/(Ni + Co + Mn) era de 1,32; la relación molar de Ni:Co:Mn era de 21,6:12,4:66 (es decir, la relación molar de Mn/(Ni + Co + Mn) era de 0,66); el contenido de boro (B) era del 0,092 % en peso; el contenido de flúor (F) era del 0,81 % en peso; el contenido de aluminio (Al) era del 0,384 % en peso; y la superficie específica BET, medida mediante un método de absorción de nitrógeno era de 3,5 m²/g. Además, como resultado de la observación de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo usando un microscopio electrónico de barrido (SEM), se reconoció que las partículas primarias de las mismas, que tenían un diámetro medio de partícula primaria de 0,07 μm se agregaron entre sí para formar partículas secundarias que tenían un diámetro medio de partícula secundaria de 12,1 μm .

Ejemplo 2:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 40 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 11,4 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado fuera del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez finalizada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua y se secó a 105 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, las partículas de hidróxido de litio y el ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 920 °C durante 5 horas bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato de aluminio, y mientras se agitaba a 25 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 85 °C durante 1 h. Se filtró la suspensión así obtenida y se secó el sólido resultante a 105 °C durante la noche y después se sometió a tratamiento térmico a 400 °C durante 3 horas bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose de ese modo partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 3:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 60 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se

ajustó hasta 8,1 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado fuera del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez finalizada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua y se secó a 110 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, las partículas de carbonato de litio, el ácido bórico y fluoruro de aluminio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 850 °C durante 7 horas bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose de ese modo partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 4:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 45 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 11,1 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado fuera del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez finalizada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, las partículas de hidróxido de litio, ácido bórico, fluoruro de aluminio e hidróxido de aluminio, y se mezclan bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 900 °C durante 5 horas bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose de ese modo partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 5:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 55 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,4 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado fuera del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez finalizada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua. A la torta del filtro que comprendía el precursor coprecipitado así obtenido, se añadieron una solución acuosa de ácido bórico, una solución acuosa de fluoruro de amonio y una solución acuosa de nitrato de aluminio, y se amasó bien la mezcla resultante y se secó a 105 °C durante la noche, obteniéndose de este modo partículas secas.

Se pesaron las partículas secas así obtenidas y las partículas de carbonato de litio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 780 °C durante 10 horas bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose de ese modo partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 6:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 60 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,1 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, mientras la suspensión de reacción rebosaba, se descargó secuencialmente la suspensión fuera del sistema de reacción, y se obtuvo la suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, las partículas de hidróxido de litio, ácido bórico y fluoruro de aluminio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 1.250 °C durante 1 hora bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose de ese modo partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 7:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 50 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución

acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,1 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, mientras la suspensión de reacción rebosaba, se descargó secuencialmente la suspensión fuera del sistema de reacción, y se obtuvo la suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y el sólido resultante se lavó con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, las partículas de hidróxido de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 870 °C durante 5 horas bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato de aluminio, y mientras se agitaba a 20 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 80 °C durante 3 h. Se filtró la suspensión así obtenida y se secó el sólido resultante a 105 °C durante la noche y después se sometió a tratamiento térmico a 250 °C durante 5 horas bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose de ese modo partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 8:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 40 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,0 ($\pm 0,1$). Durante la reacción, mientras rebosaba la suspensión de reacción, se descargó secuencialmente la suspensión fuera del sistema de reacción, y se obtuvo la suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de hidróxido de litio y ácido bórico y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 690 °C durante 15 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato de aluminio, y mientras se agitaba a 15 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 80 °C durante 3 h. La suspensión así obtenida se filtró, y se secó el sólido resultante a 105 °C durante la noche y luego se sometió a tratamiento térmico a 550 °C durante 2 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 9:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 70 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de nitrato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, mientras rebosaba la suspensión de reacción, se descargó secuencialmente la suspensión fuera del sistema de reacción, y se obtuvo la suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de nitrato de litio, trióxido de diboro, fluoruro de litio y alúmina, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 1.100 °C durante 2 h bajo un flujo de oxígeno usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 10:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 40 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 9,3 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio, ácido bórico y fluoruro de magnesio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 910 °C durante 5 h bajo un flujo de aire

usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 11:

5 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 50 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn y una solución acuosa de carbonato de sodio al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 9,0 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 850 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

15 A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato de magnesio, y mientras se agitaba a 20 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 80 °C durante 3 h. La suspensión así obtenida se filtró, y se secó el sólido resultante a 60 °C durante la noche y luego se sometió a tratamiento térmico a 150 °C durante 10 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 12:

20 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 40 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 10,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

30 Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 900 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

Se pesaron el producto calcinado resultante y fluoruro de titanio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 150 °C durante 3 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 13:

35 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 50 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,5 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

45 Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 830 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

50 A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato de titanio, y mientras se agitaba a 20 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 80 °C durante 2 h. La suspensión así obtenida se filtró, y se secó el sólido resultante a 100 °C durante la noche y luego se sometió a tratamiento térmico a 400 °C durante 3 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 14:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 40 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 11,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 900 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

Se pesaron el producto calcinado resultante y fluoruro de circonio, y se mezclaron bien entre sí. Se sometió la mezcla resultante a tratamiento térmico a 150 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 15:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 55 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de nitrato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,1 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio, trióxido de diboro y fluoruro de calcio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 840 °C durante 10 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 16:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 50 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de cloruro de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 11,5 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 120 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de nitrato de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 920 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato férrico, y mientras se agitaba a 20 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 80 °C durante 3 h. La suspensión así obtenida se filtró, y se secó el sólido resultante a 100 °C durante la noche y luego se sometió a tratamiento térmico a 250 °C durante 2 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 17:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 50 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una suspensión de carbonato de litio al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado.

La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 810 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

- 5 Se pesaron el producto calcinado resultante y fluoruro de cinc, y se mezclaron bien entre sí. Se sometió la mezcla resultante a tratamiento térmico a 300 °C durante 3 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 18:

- 10 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 35 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de cloruro de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de litio y una solución acuosa de hidrazina al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 11,3 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado.
- 15 La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

- 20 Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de hidróxido de litio, ácido bórico, fluoruro de litio y molibdato de litio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 910 °C durante 5 h bajo un flujo de oxígeno usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 19:

- 25 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 55 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn y una solución acuosa de carbonato de sodio al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,3 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.
- 30

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio, ácido bórico, fluoruro de litio y óxido de bismuto, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 830 °C durante 7 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 20:

- 35 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 30 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 11,1 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.
- 40

- 45 Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio, ácido bórico, fluoruro de magnesio y fluoruro de aluminio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 910 °C durante 7 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 21:

- 50 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 60 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn y una solución acuosa de carbonato de sodio al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,5 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que

se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 105 °C durante la noche, obteniéndose así un precursor coprecipitado en forma de partículas.

- 5 Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio, ácido bórico e hidróxido de magnesio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 820 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

10 A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato de aluminio, y mientras se agitaba a 25 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 85 °C durante 1 h. La suspensión así obtenida se filtró, y se secó el sólido resultante a 105 °C durante la noche y luego se sometió a tratamiento térmico a 400 °C durante 3 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 22:

15 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 40 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 11.5 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 105 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

25 Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio, ácido bórico y óxido de titanio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 930 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

30 A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato de aluminio, y mientras se agitaba a 20 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 80 °C durante 3 h. La suspensión así obtenida se filtró, y se secó el sólido resultante a 105 °C durante la noche y luego se sometió a tratamiento térmico a 400 °C durante 3 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 23:

35 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 40 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn y una solución acuosa de carbonato de sodio al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,5 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

40 Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio, ácido bórico, hidróxido de magnesio y óxido de titanio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 850 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

45 A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato de aluminio, y mientras se agitaba a 20 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 80 °C durante 3 h. La suspensión así obtenida se filtró, y se secó el sólido resultante a 105 °C durante la noche y luego se sometió a tratamiento térmico a 350 °C durante 3 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 24:

50 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 40 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se

ajustó hasta 11,4 (\pm 0,2). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio, ácido bórico, fluoruro de litio, fluoruro de aluminio, hidróxido de magnesio y óxido de titanio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 920 °C durante 4 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

10 **Ejemplo 25:**

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 60 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de nitrato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,2 (\pm 0,2). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de nitrato de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 920 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato de aluminio, y mientras se agitaba a 20 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 75 °C durante 3 h. La suspensión así obtenida se filtró, y se secó el sólido resultante a 105 °C durante la noche y luego se sometió a tratamiento térmico a 350 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 26:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 60 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa de nitrato de Co y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,4 (\pm 0,2). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de nitrato de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 910 °C durante 6 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato de aluminio, y mientras se agitaba a 10 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 80 °C durante 1 h. La suspensión así obtenida se filtró, y se secó el sólido resultante a 105 °C durante la noche y luego se sometió a tratamiento térmico a 400 °C durante 3 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 27:

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 70 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa de sulfato de Ni y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,1 (\pm 0,2). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 900 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

5 A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato de aluminio, y mientras se agitaba a 20 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 80 °C durante 1 h. La suspensión así obtenida se filtró, y se secó el sólido resultante a 105 °C durante la noche y luego se sometió a tratamiento térmico a 300 °C durante 3 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo 28:

10 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 45 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn y una solución acuosa de carbonato de sodio al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,4 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 105 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 840 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

20 A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de fluoruro de amonio, y mientras se agitaba a 20 °C, se añadió una solución acuosa de nitrato de aluminio gota a gota a la misma, obteniéndose así una suspensión. La suspensión así obtenida se filtró, y se secó el sólido resultante a 105 °C durante la noche y luego se sometió a tratamiento térmico a 380 °C durante 3 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

25 Ejemplo 29:

30 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 40 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 11,4 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 105 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

35 Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de hidróxido de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 910 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

40 A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de fluoruro de amonio, y mientras se agitaba a 25 °C, se añadió una solución acuosa de nitrato de aluminio gota a gota a la misma, obteniéndose así una suspensión. Se filtró la suspensión así obtenida, y se secó el sólido resultante a 100 °C durante la noche y luego se sometió a tratamiento térmico a 400 °C durante 3 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 1:

45 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 40 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn y una solución acuosa de carbonato de sodio al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,1 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio, ácido bórico y fluoruro de aluminio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 900 °C durante 5 h bajo un flujo de aire

usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 2:

5 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 60 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,0 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. 10 La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio, ácido bórico y fluoruro de magnesio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 950 °C durante 10 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

15 **Ejemplo comparativo 3:**

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 50 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

25 Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido y partículas de carbonato de litio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 850 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

Se pesaron el producto calcinado así obtenido y fluoruro de cinc, y se mezclaron bien entre sí. Se sometió la mezcla resultante a tratamiento térmico a 400 °C durante 3 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

30 **Ejemplo comparativo 4:**

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 40 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 11,2 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

40 Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de hidróxido de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 850 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

Se pesaron el producto calcinado así obtenido y fluoruro de titanio, y se mezclaron bien entre sí. Se sometió la mezcla resultante a tratamiento térmico a 150 °C durante 3 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

45 **Ejemplo comparativo 5:**

Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 50 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn y una solución acuosa de carbonato de sodio al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,5 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró,

y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

5 Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio, ácido bórico e hidróxido de aluminio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 830 °C durante 10 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 6:

10 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 40 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de hidróxido de sodio y una solución
15 acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 11,4 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 105 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de carbonato de litio y ácido bórico, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 810 °C durante 5 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico.

20 A continuación, se cargó el producto calcinado resultante en una solución acuosa de nitrato de aluminio, y mientras se agitaba a 15 °C, se añadió una solución de fluoruro de amonio gota a gota a la misma, seguido del mantenimiento de la solución resultante a 70 °C durante 10 h. La suspensión así obtenida se filtró, y se secó el sólido resultante a 105 °C durante la noche y luego se sometió a tratamiento térmico a 500 °C durante 3 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Ejemplo comparativo 7:

25 Se cargó un recipiente de reacción de tipo cerrado con 14 l de agua, y se mantuvo un interior del recipiente de reacción a 60 °C mientras fluía a través del mismo un gas de nitrógeno. Además, se añadieron sucesivamente una solución acuosa mixta de sulfato de Ni, de Co y de Mn, una solución acuosa de carbonato de sodio y una solución
30 acuosa de amoníaco al recipiente de reacción, mientras se agitaba de modo que el valor del pH en el mismo se ajustó hasta 8,3 ($\pm 0,2$). Durante la reacción, solo se descargó un filtrado del sistema de reacción usando un dispositivo de concentración, mientras que se mantuvo un componente sólido separado del filtrado en el recipiente de reacción. Una vez completada la reacción, se obtuvo una suspensión que comprendía un producto coprecipitado. La suspensión así obtenida se filtró, y se lavó el sólido resultante con agua y se secó a 100 °C durante la noche, obteniéndose de este modo un precursor coprecipitado en forma de partículas.

35 Se pesaron el precursor coprecipitado así obtenido, partículas de hidróxido de litio, ácido bórico y fluoruro de litio, y se mezclaron bien entre sí. Se calcinó la mezcla resultante a 880 °C durante 7 h bajo un flujo de aire usando un horno eléctrico, obteniéndose así partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

En la Tabla 1, se muestran diversas propiedades de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo obtenidas en los Ejemplos 1 a 29 y los Ejemplos comparativos 1 a 7, y en la Tabla 2, se muestran diversas propiedades de las baterías producidas usando las partículas de sustancia activa de electrodo positivo.

Tabla 1

| Ejemplos | B (% en peso) | F (% en peso) | Elemento A | |
|------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| | | | Especie de Al | Al (% en peso) |
| Ejemplo 1 | 0,092 | 0,81 | Al | 0,384 |
| Ejemplo 2 | 0,211 | 1,25 | Al | 0,592 |
| Ejemplo 3 | 0,093 | 0,08 | Al | 0,040 |
| Ejemplo 4 | 0,142 | 0,07 | Al | 0,034 |
| Ejemplo 5 | 0,318 | 1,91 | Al | 0,905 |
| Ejemplo 6 | 0,012 | 0,02 | Al | 0,009 |
| Ejemplo 7 | 0,394 | 2,41 | Al | 1,646 |
| Ejemplo 8 | 0,669 | 3,62 | Al | 4,527 |
| Ejemplo 9 | 0,851 | 4,69 | Al | 6,945 |
| Ejemplo 10 | 0,211 | 1,27 | Mg | 0,782 |
| Ejemplo 11 | 0,091 | 0,83 | Mg | 0,397 |
| Ejemplo 12 | 0,203 | 1,26 | Ti | 0,569 |
| Ejemplo 13 | 0,088 | 0,84 | Ti | 0,378 |
| Ejemplo 14 | 3,207 | 1,24 | Zr | 0,591 |
| Ejemplo 15 | 0,099 | 0,74 | Ca | 0,780 |
| Ejemplo 16 | 0,186 | 1,02 | Fe | 0,999 |
| Ejemplo 17 | 0,063 | 0,81 | Zn | 1,394 |
| Ejemplo 18 | 0,179 | 1,25 | Mo | 1,052 |
| Ejemplo 19 | 0,157 | 0,69 | Bi | 2,530 |
| Ejemplo 20 | 0,231 | 0,50 | Al | 0,592 |
| Ejemplo 21 | 0,087 | 0,41 | Al | 0,384 |
| Ejemplo 22 | 0,207 | 0,75 | Al | 0,592 |
| Ejemplo 23 | 0,089 | 0,74 | Al | 0,384 |
| Ejemplo 24 | 0,221 | 0,90 | Al | 0,592 |
| Ejemplo 25 | 0,114 | 0,08 | Al | 0,057 |
| Ejemplo 26 | 0,137 | 4,31 | Al | 5,967 |
| Ejemplo 27 | 0,216 | 3,97 | Al | 7,465 |
| Ejemplo 28 | 0,021 | 0,27 | Al | 0,311 |
| Ejemplo 29 | 0,022 | 0,65 | Al | 0,326 |

Tabla 1 (continuación)

| Ejemplos | Elemento A | | | | |
|------------|------------|----------------|------------|----------------|------------------------|
| | Especie A2 | A2 (% en peso) | Especie A3 | A3 (% en peso) | Elemento A (% en peso) |
| Ejemplo 1 | | | | | 0,384 |
| Ejemplo 2 | | | | | 0,592 |
| Ejemplo 3 | | | | | 0,040 |
| Ejemplo 4 | | | | | 0,034 |
| Ejemplo 5 | | | | | 0,905 |
| Ejemplo 6 | | | | | 0,009 |
| Ejemplo 7 | | | | | 1,646 |
| Ejemplo 8 | | | | | 4,527 |
| Ejemplo 9 | | | | | 6,945 |
| Ejemplo 10 | | | | | 0,782 |
| Ejemplo 11 | | | | | 0,397 |
| Ejemplo 12 | | | | | 0,569 |
| Ejemplo 13 | | | | | 0,378 |
| Ejemplo 14 | | | | | 0,591 |
| Ejemplo 15 | | | | | 0,780 |
| Ejemplo 16 | | | | | 0,999 |
| Ejemplo 17 | | | | | 1,394 |
| Ejemplo 18 | | | | | 1,052 |
| Ejemplos | Elemento A | | | | |

ES 2 605 782 T3

| | Especie A2 | A2 (% en peso) | Especie A3 | A3 (% en peso) | Elemento A (% en peso) |
|------------|------------|----------------|------------|----------------|------------------------|
| Ejemplo 19 | | | | | 2,530 |
| Ejemplo 20 | Mg | 0,354 | | | 0,946 |
| Ejemplo 21 | Mg | 0,368 | | | 0,752 |
| Ejemplo 22 | Ti | 0,747 | | | 1,339 |
| Ejemplo 23 | Mg | 0,312 | Ti | | 1,283 |
| Ejemplo 24 | Mg | 0,296 | Ti | 0,587 | 1,579 |
| Ejemplo 25 | | | | 0,691 | 0,057 |
| Ejemplo 26 | | | | | 5,967 |
| Ejemplo 27 | | | | | 7,465 |
| Ejemplo 28 | | | | | 0,311 |
| Ejemplo 29 | | | | | 0,326 |

Tabla 1 (Continuación)

| Ejemplos | Li/ (Ni+Co+Mn) | 100 x Ni/ (Ni+Co+Mn) | 100 x Co/ (Ni+Co+Mn) | 100 x Mn/ (Ni+Co+Mn) |
|------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Ejemplo 1 | 1,3 | 21,6 | 12,4 | 66,0 |
| Ejemplo 2 | 1,5 | 19,2 | 10,7 | 70,0 |
| Ejemplo 3 | 1,4 | 21,6 | 12,5 | 66,0 |
| Ejemplo 4 | 1,3 | 21,6 | 12,4 | 66,0 |
| Ejemplo 5 | 1,3 | 21,7 | 10,6 | 67,6 |
| Ejemplo 6 | 1,2 | 37,0 | 6,2 | 56,8 |
| Ejemplo 7 | 1,2 | 2,7 | 39,0 | 58,2 |
| Ejemplo 8 | 1,6 | 30,4 | 6,5 | 63,1 |
| Ejemplo 9 | 1,7 | 2,9 | 33,7 | 63,3 |
| Ejemplo 10 | 1,5 | 19,4 | 10,9 | 69,7 |
| Ejemplo 11 | 1,3 | 21,8 | 12,3 | 65,9 |
| Ejemplo 12 | 1,5 | 19,2 | 10,7 | 70,0 |
| Ejemplo 13 | 1,3 | 21,4 | 12,6 | 66,0 |
| Ejemplo 14 | 1,5 | 19,5 | 10,5 | 70,0 |
| Ejemplo 15 | 1,3 | 21,6 | 12,4 | 66,0 |
| Ejemplo 16 | 1,5 | 19,2 | 10,7 | 70,1 |
| Ejemplo 17 | 1,3 | 21,5 | 12,3 | 66,2 |
| Ejemplo 18 | 1,5 | 19,4 | 10,7 | 69,9 |
| Ejemplo 19 | 1,3 | 21,6 | 12,2 | 66,2 |
| Ejemplo 20 | 1,5 | 19,2 | 10,7 | 70,0 |
| Ejemplo 21 | 1,3 | 21,8 | 12,4 | 65,8 |
| Ejemplo 22 | 1,5 | 19,4 | 10,9 | 69,7 |
| Ejemplo 23 | 1,3 | 21,7 | 12,4 | 65,9 |
| Ejemplo 24 | 1,5 | 19,2 | 10,7 | 70,0 |
| Ejemplo 25 | 1,4 | 6,3 | 8,5 | 85,1 |
| Ejemplo 26 | 1,4 | 0,0 | 30,5 | 69,5 |
| Ejemplo 27 | 1,5 | 21,4 | 0,0 | 78,6 |
| Ejemplo 28 | 1,4 | 21,6 | 12,4 | 66,0 |
| Ejemplo 29 | 1,5 | 19,2 | 10,7 | 70,1 |

Tabla 1 (continuación)

| Ejemplos | Relación de intensidades de los picos (a)/(b) | Superficie específica BET (m ² /g) | Diámetro de partículas primarias (μm) | Diámetro de partículas secundarias (μm) |
|-------------|---|---|---------------------------------------|---|
| Ejemplo 1 | 0,071 | 3,5 | 0,07 | 12,1 |
| Ejemplo 2 | 0,043 | 3,0 | 0,18 | 4,3 |
| Ejemplo 3 | 0,045 | 2,3 | 0,16 | 14,8 |
| Ejemplo 4 | 0,055 | 3,7 | 0,07 | 5,1 |
| Ejemplo 5 | 0,039 | 6,7 | 0,12 | 11,7 |
| Ejemplo 6 | 0,024 | 0,9 | 2,12 | 39,1 |
| Ejemplo 7 | 0,112 | 2,7 | 0,21 | 26,4 |
| Ejemplo 8 | 0,137 | 15,1 | 0,05 | 21,7 |
| Ejemplo 9 | 0,184 | 1,1 | 1,84 | 35,6 |
| Ejemplo 10 | 0,042 | 3,5 | 0,23 | 5,2 |
| Ejemplo 11 | 0,034 | 4,2 | 0,17 | 10,3 |
| Ejemplo 12 | 0,044 | 3,3 | 0,25 | 4,8 |
| Ejemplo 13 | 0,029 | 4,3 | 0,19 | 14,3 |
| Ejemplo 14 | 0,043 | 3,4 | 0,20 | 4,6 |
| Ejemplo 15 | 0,037 | 3,8 | 0,17 | 16,1 |
| Ejemplo 16 | 0,044 | 3,1 | 0,26 | 5,6 |
| Ejemplo 17 | 0,031 | 3,9 | 0,27 | 12,4 |
| Ejemplo 18 | 0,045 | 2,9 | 0,24 | 4,7 |
| Ejemplo 19 | 0,035 | 3,4 | 0,23 | 11,6 |
| Ejemplo 20 | 0,041 | 3,2 | 0,26 | 6,1 |
| Ejemplo 21 | 0,033 | 3,9 | 0,16 | 13,7 |
| Ejemplo 22 | 0,042 | 2,7 | 0,31 | 3,9 |
| Ejemplo 2 3 | 0,031 | 4,2 | 0,16 | 9,2 |
| Ejemplo 2 4 | 0,040 | 2,8 | 0,25 | 4,2 |
| Ejemplo 25 | 0,068 | 1,7 | 0,49 | 15,1 |
| Ejemplo 26 | 0,055 | 2,3 | 0,28 | 14,2 |
| Ejemplo 27 | 0,080 | 2,6 | 0,26 | 18,3 |
| Ejemplo 28 | 0,069 | 3,4 | 0,07 | 12,0 |
| Ejemplo 29 | 0,044 | 3,1 | 0,17 | 3,9 |

Tabla 1 (continuación)

| Ejemplos comparativos | B (% en peso) | F (% en peso) | Elemento A | |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| | | | Especie de Al | Al (% en peso) |
| Ejemplo comparativo 1 | 0,091 | 0,04 | Al | 0,021 |
| Ejemplo comparativo 2 | 1,634 | 1,27 | Mg | 0,787 |
| Ejemplo comparativo 3 | 0,000 | 0,81 | Zn | 1,401 |

ES 2 605 782 T3

| Ejemplos comparativos | B (% en peso) | F (% en peso) | Elemento A | |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| | | | Especie de Al | Al (% en peso) |
| Ejemplo comparativo 4 | 0,087 | 7,26 | Ti | 3,240 |
| Ejemplo comparativo 5 | 0,134 | 0,00 | Al | 0,012 |
| Ejemplo comparativo 6 | 0,246 | 2,31 | Al | 14,135 |
| Ejemplo comparativo 7 | 0,097 | 0,35 | — | 0,000 |

Tabla 1 (continuación)

| Ejemplo comparativos | Elemento A | | | | |
|-----------------------|------------|----------------|------------|----------------|------------------------|
| | Especie A2 | A2 (% en peso) | Especie A3 | A3 (% en peso) | Elemento A (% en peso) |
| Ejemplo comparativo 1 | | | | | 0,021 |
| Ejemplo comparativo 2 | | | | | 0,787 |
| Ejemplo comparativo 3 | | | | | 1,401 |
| Ejemplo comparativo 4 | | | | | 3,240 |
| Ejemplo comparativo 5 | | | | | 0,012 |
| Ejemplo comparativo 6 | | | | | 14,135 |
| Ejemplo comparativo 7 | | | | | 0,000 |

Tabla 1 (continuación)

| Ejemplos comparativos | Li/ (Ni+Co+Mn) | 100 x Ni/ (Ni+Co+Mn) | 100 x Co/ (Ni+Co+Mn) | 100 x Mn/ (Ni+Co+Mn) |
|-----------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Ejemplo comparativo 1 | 1,0 | 22,2 | 12,8 | 65,0 |
| Ejemplo comparativo 2 | 1,4 | 21,5 | 11,0 | 67,5 |
| Ejemplo comparativo 3 | 1,3 | 21,5 | 12,3 | 66,2 |
| Ejemplo comparativo 4 | 1,4 | 21,3 | 10,7 | 67,9 |
| Ejemplo comparativo 5 | 1,4 | 21,5 | 12,2 | 66,4 |
| Ejemplo comparativo 6 | 1,3 | 18,9 | 7,3 | 73,9 |

ES 2 605 782 T3

| Ejemplos comparativos | Li/ (Ni+Co+Mn) | 100 x Ni/ (Ni+Co+Mn) | 100 x Co/ (Ni+Co+Mn) | 100 x Mn/ (Ni+Co+Mn) |
|-----------------------|-------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| Ejemplo comparativo 7 | 1,4 | 20,6 | 14,4 | 64,9 |

Tabla 1 (continuación)

| Ejemplo comparativos | Relación de la intensidad de los picos (a)/(b) | Superficie específica BET (m ² /g) | Diámetro de partículas primarias (μm) | Diámetro de partículas secundarias (μm) |
|-----------------------|--|---|---------------------------------------|---|
| Ejemplo comparativo 1 | 0,012 | 3,4 | 0,05 | 10,4 |
| Ejemplo comparativo 2 | 0,041 | 0,1 | 3,61 | 16,0 |
| Ejemplo comparativo 3 | 0,038 | 2,1 | 0,12 | 12,2 |
| Ejemplo comparativo 4 | 0,040 | 3,4 | 0,24 | 4,7 |
| Ejemplo comparativo 5 | 0,041 | 4,0 | 0,19 | 11,6 |
| Ejemplo comparativo 6 | 0,039 | 4,3 | 0,18 | 5,9 |
| Ejemplo comparativo 7 | 0,042 | 3,6 | 0,23 | 16,7 |

Tabla 2

| Ejemplos | Temp. de inicio de la generación de calor DSC (°C) | Capacidad de descarga del 3º ciclo (mAh/g) | Capacidad de descarga del 32º ciclo (mAh/g) | Capacidad de descarga del 32º ciclo/Capacidad de descarga del 3º ciclo (%) |
|------------|--|--|---|--|
| Ejemplo 1 | 246 | 237 | 236 | 99,6 |
| Ejemplo 2 | 244 | 238 | 236 | 99,2 |
| Ejemplo 3 | 244 | 237 | 235 | 99,2 |
| Ejemplo 4 | 243 | 236 | 233 | 98,7 |
| Ejemplo 5 | 243 | 234 | 233 | 99,6 |
| Ejemplo 6 | 233 | 224 | 218 | 97,3 |
| Ejemplo 7 | 232 | 226 | 218 | 96,5 |
| Ejemplo 8 | 224 | 214 | 200 | 93,5 |
| Ejemplo 9 | 217 | 197 | 174 | 88,3 |
| Ejemplo 10 | 242 | 237 | 235 | 99,2 |
| Ejemplo 11 | 243 | 235 | 233 | 99,1 |
| Ejemplo 12 | 241 | 236 | 234 | 99,2 |
| Ejemplo 13 | 242 | 237 | 235 | 99,2 |
| Ejemplo 14 | 240 | 231 | 229 | 99,1 |
| Ejemplo 15 | 241 | 232 | 230 | 99,1 |

| Ejemplos | Temp. de inicio de la generación de calor DSC (°C) | Capacidad de descarga del 3º ciclo (mAh/g) | Capacidad de descarga del 32º ciclo (mAh/g) | Capacidad de descarga del 32º ciclo/Capacidad de descarga del 3º ciclo (%) |
|-----------------------|--|--|---|--|
| Ejemplo 16 | 238 | 234 | 232 | 99,1 |
| Ejemplo 17 | 243 | 237 | 235 | 99,2 |
| Ejemplo 18 | 237 | 231 | 229 | 99,1 |
| Ejemplo 19 | 239 | 232 | 230 | 99,1 |
| Ejemplo 20 | 241 | 241 | 239 | 99,2 |
| Ejemplo 21 | 242 | 242 | 240 | 99,2 |
| Ejemplo 22 | 243 | 242 | 240 | 99,2 |
| Ejemplo 23 | 241 | 243 | 241 | 99,2 |
| Ejemplo 24 | 244 | 244 | 242 | 99,2 |
| Ejemplo 25 | 231 | 208 | 205 | 98,6 |
| Ejemplo 26 | 239 | 207 | 204 | 98,6 |
| Ejemplo 27 | 227 | 216 | 212 | 98,1 |
| Ejemplo 28 | 245 | 252 | 251 | 99,6 |
| Ejemplo 29 | 244 | 250 | 249 | 99,6 |
| Ejemplos comparativos | Temp. de inicio de la generación de calor DSC (°C) | Capacidad de descarga del 3º ciclo (mAh/g) | Capacidad de descarga del 32º ciclo (mAh/g) | Capacidad de descarga del 32º ciclo/Capacidad de descarga del 3º ciclo (%) |
| Ejemplo comparativo 1 | 226 | 161 | 124 | 77,0 |
| Ejemplo comparativo 2 | 209 | 92 | 71 | 77,2 |
| Ejemplo comparativo 3 | 211 | 234 | 175 | 74,8 |
| Ejemplo comparativo 4 | 207 | 174 | 123 | 70,7 |
| Ejemplo comparativo 5 | 198 | 215 | 130 | 60,5 |
| Ejemplo comparativo 6 | 207 | 169 | 129 | 76,3 |
| Ejemplo comparativo 7 | 200 | 224 | 126 | 56,3 |

- 5 En ninguna de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo obtenida en los Ejemplos 1 a 29, la capacidad de descarga del tercer ciclo de la misma fue inferior a 190 mA/g, y la relación en porcentaje de la capacidad de descarga del ciclo 32º con respecto a la capacidad de descarga del ciclo 3º no fue inferior al 85 %. Por lo tanto, se confirmó que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo obtenidas de acuerdo con la presente invención tenían una gran capacidad de descarga debido a la presencia de la estructura cristalina perteneciente a un grupo espacial de 2C/m, y además la reacción de las mismas con una solución de electrolito tras la carga y descarga y tras el calentamiento se inhibió debido al boro, al flúor y al elemento A añadidos a las mismas. Por lo tanto, las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente resultaron ser materiales de electrodo positivo que tenían una alta capacidad de descarga, así como excelentes características del ciclo y estabilidad térmica.
- 10 Por otra parte, las partículas de sustancia activa de electrodo positivo obtenidas en los Ejemplos comparativos que no comprendían boro, flúor ni el elemento A en una cantidad adecuada sufrieron un deterioro de la estabilidad térmica y/o de las características del ciclo en comparación a las obtenidas en los Ejemplos. Sin embargo, se reconoció que si se dejaban coexistir boro, flúor y el elemento A en una cantidad adecuada en las partículas de

sustancia activa de electrodo positivo, era posible obtener partículas de sustancia activa de electrodo positivo para baterías secundarias de electrolito no acuoso que tuvieran una alta capacidad de descarga, así como excelentes estabilidad y características de ciclo térmico.

- 5 De los resultados anteriores, se confirmó que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención presentaban grandes capacidades de carga/descarga, así como excelentes características del ciclo y estabilidad térmica, y por lo tanto, eran útiles como partículas de sustancia activa de electrodo positivo para baterías secundarias de electrolito no acuoso.

Aplicabilidad industrial

- 10 Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención tienen grandes capacidades de carga/descarga, así como excelentes características del ciclo y estabilidad térmica, y por lo tanto, se pueden usar adecuadamente como partículas de sustancia activa de electrodo positivo para baterías secundarias de electrolito no acuoso.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Partículas de sustancia activa de electrodo positivo que comprenden un compuesto que tiene al menos un sistema cristalino perteneciente a un grupo espacial de R-3m y un sistema cristalino perteneciente a un grupo espacial de C2/m, comprendiendo el compuesto un óxido de material compuesto que comprende al menos Li, Mn y Co y/o Ni, un elemento A (al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en Al, Mg, Ti, Zr, Ca, Fe, Zn, Mo y Bi), boro y flúor, en el que se controla un contenido de Mn en el compuesto de manera que una relación molar del Mn con respecto a una suma de Ni, Co y Mn $[Mn/(Ni + Co + Mn)]$ en el mismo no sea inferior a 0,55; un contenido de boro en el compuesto sea del 0,01 al 1 % en peso; un contenido de flúor en el compuesto sea del 0,01 al 5 % en peso; un contenido del elemento A en el compuesto sea del 0,004 al 9 % en peso; y una relación de intensidad relativa $[(a)/(b)]$ de una intensidad de pico de difracción máxima (a) observada a $2\theta = 20,8 \pm 1^\circ$ en un patrón de difracción de rayos X en polvo de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo medido usando un rayo Cu-K α con respecto a una intensidad de pico de difracción máxima (b) observada a $2\theta = 18,6 \pm 1^\circ$ en el patrón de difracción de rayos X de polvo $[(a)/(b)]$ es de 0,02 a 0,2.
- 15 2. Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la reivindicación 1, en la que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo comprenden $LiM_xMn_{1-x}O_2$, en la que M es Ni y/o Co; $0 < x \leq 1$, como un compuesto que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de R-3m.
3. Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en las que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo comprenden $Li_2M'_{(1-y)}Mn_yO_3$, en la que M' es Ni y/o Co; $0 < y \leq 1$, como un compuesto que tiene un sistema cristalino que pertenece a un grupo espacial de C2/m.
- 20 4. Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo tienen una relación molar de $Li/(Ni + Co + Mn)$ de 1,2 a 1,7.
- 25 5. Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en las que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo tienen una relación molar de $Ni/(Ni + Co + Mn)$ de 0 a 0,45.
6. Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en las que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo tienen una relación molar de $Co/(Ni + Co + Mn)$ de 0 a 0,45.
- 30 7. Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en las que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo tienen una superficie específica de 0,05 a 20 m²/g, medida mediante un método de BET.
- 35 8. Las partículas de sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en las que las partículas de sustancia activa de electrodo positivo se presentan en forma de partículas secundarias producidas por la agregación de partículas primarias de las mismas, partículas primarias que tienen un diámetro medio de partícula primaria no superior a 5 μ m, y partículas secundarias que tienen un diámetro medio de partícula secundaria de 1 a 50 μ m.
- 40 9. Un proceso de producción de las partículas de sustancia activa de electrodo positivo según lo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende cualquiera de una etapa (1) mezclar en seco partículas precursoras que comprenden un metal de transición, un compuesto de boro, un compuesto de litio, un compuesto de flúor y un compuesto del elemento A y, a continuación, calcinar la mezcla resultante; una etapa (2) mezclar en húmedo una suspensión o similar de las partículas precursoras que comprenden un metal de transición con el compuesto de boro, el compuesto de flúor y el compuesto del elemento A, secar la mezcla húmeda obtenida para obtener partículas secas, mezclar las partículas secas con el compuesto de litio, y a continuación, calcinar la mezcla resultante; y una etapa (3) de mezclar en seco o mezclar en húmedo las partículas precursoras que comprenden un metal de transición con el compuesto de boro y el compuesto de litio, calcinar las partículas de la mezcla seca o húmeda obtenida, mezclar en seco o mezclar en húmedo el producto calcinado con el compuesto de flúor y el compuesto del elemento A, y someter las partículas de la mezcla resultante a un tratamiento térmico.
- 45 10. Un electrodo positivo que comprende las partículas de sustancia activa de electrodo positivo según lo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, un agente conductor y un aglutinante.
- 50 11. Una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo que comprende las partículas de sustancia activa de electrodo positivo según lo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
12. Uso de las partículas según lo definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como partículas de sustancia activa de electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso.

FIG. 1

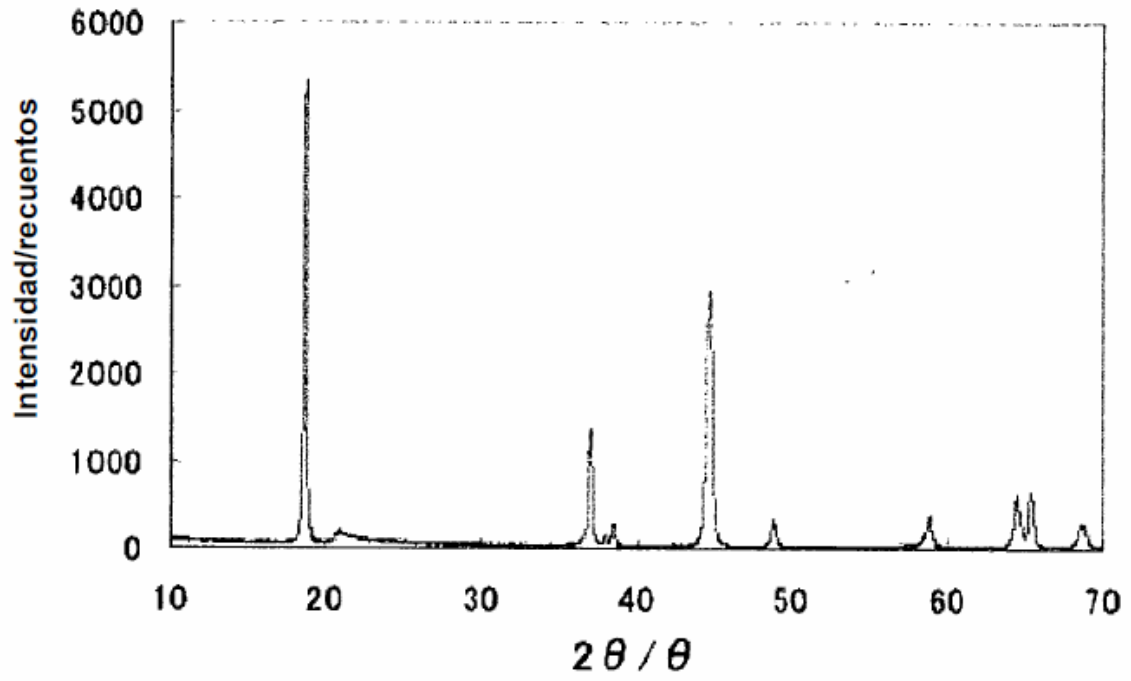


FIG. 2

