

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 389**

51 Int. Cl.:

H01M 4/505 (2010.01)

C01G 45/12 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

C01G 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2008 PCT/JP2008/000763**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2008 WO08126364**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2008 E 08720642 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2157640**

54 Título: **Litio manganeso para batería secundaria de electrolito no acuoso, método para la producción del mismo, y batería secundaria de electrolito no acuoso**

30 Prioridad:

30.03.2007 JP 2007092619

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

15.03.2018

73 Titular/es:

**TODA KOGYO CORP. (100.0%)
1-23, Kyobashi-cho, Minami-ku
Hiroshima-shi, Hiroshima 732-0828 , JP**

72 Inventor/es:

**UEGAMI, MASAYUKI;
KAJIYAMA, AKIHISA;
ISHIZAKI, KAZUTOSHI y
SADAMURA, HIDEAKI**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 659 389 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

Litio manganeso para batería secundaria de electrolito no acuoso, método para la producción del mismo, y batería secundaria de electrolito no acuoso

5

Campo técnico

La presente invención se refiere a litio manganeso capaz de exhibir un alto rendimiento y una excelente estabilidad a alta temperatura.

10

Antecedentes en la técnica

Con el reciente y rápido desarrollo de los dispositivos electrónicos portátiles e inalámbricos tales como dispositivos audiovisuales (AV) y ordenadores personales, existe una demanda creciente de baterías secundarias o baterías que tienen pequeño tamaño, peso ligero y alta densidad de energía como fuente de energía para alimentar estos dispositivos electrónicos. En estas circunstancias, se han reconocido baterías secundarias de ion de litio que tienen ventajas tales como una alta tensión de carga/descarga y una gran capacidad de carga/descarga.

15

Hasta el momento, como sustancias activas de electrodo positivo útiles para baterías secundarias de ion de litio de tipo alta energía que exhiben tensión de calidad de 4 V, se conocen generalmente LiMn_2O_4 que tiene una estructura de espinela y LiMnO_2 , LiCoO_2 , $\text{LiCo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_2$ y teniendo LiNiO_2 una estructura de tipo sal de roca, o similar. Entre estas sustancias activas, LiCoO_2 es más excelente a causa de la tensión elevada y la capacidad elevada de la misma, pero tiene problemas tales como un elevado coste de producción debido a una menor cantidad de materia prima de cobalto suministrada, y una mala seguridad medioambiental después de desechar las baterías obtenidas a partir del mismo. En consecuencia, en la actualidad se han realizado estudios serios en partículas de manganato de litio con una estructura de tipo espinela (composición básica: LiMn_2O_2 ; esto se aplica de forma similar a las descripciones posteriores) que se producen mediante el uso, como material de partida, de manganoso que tiene una gran cantidad de suministro, un bajo coste y una buena compatibilidad medioambiental.

20

25

Como se conoce en la técnica, las partículas de manganato de litio se pueden obtener por mezcla de un compuesto de manganoso y un compuesto de litio en una proporción determinada y a continuación calcinación de la mezcla resultante a una temperatura de 700 a 800 °C.

30

Cuando se usan las partículas de manganato de litio como sustancia activa de electrodo positivo para baterías secundarias de ion de litio, la batería resultante tiene una tensión elevada y una densidad de energía elevada, pero tiende a empeorar las características de ciclo de carga/descarga. Se considera que la razón para lo mismo es que cuando se repiten los ciclos de carga/descarga, la red cristalina se expande y se contrae debido al comportamiento de desorción e inserción de iones de litio en la estructura cristalina que causa el cambio en volumen del cristal, dando como resultado la aparición de rupturas en la red cristalina o la disolución del Mn en una solución de electrolito.

35

40

En la actualidad, en las baterías secundarias de ion de litio que usan partículas de manganato de litio, se ha requerido encarecidamente suprimir el empeoramiento de la capacidad de carga/descarga debido a la repetición de ciclos de carga/descarga, y mejorar las características de ciclo de carga/descarga.

45

Con el fin de mejorar las características de ciclo de carga/descarga de las baterías, se requiere que la sustancia activa de electrodo positivo que se usa en las mismas que comprende las partículas de manganato de litio tenga una excelente propiedad de empaquetamiento y un tamaño apropiado. Para satisfacer los requisitos, se han propuesto el método de controlar de forma adecuada el tamaño de partícula y la distribución de tamaño de partícula de las partículas de manganato de litio; el método de obtener partículas de manganato de litio que tienen una alta cristalinidad mediante el control de la temperatura de calcinación de las mismas; el método de añadir diferentes tipos de elementos a las partículas de manganato de litio para fortalecer la fuerza de enlace de los cristales; el método de someter las partículas de manganato de litio a un tratamiento superficial para suprimir la elución de Mn de la misma; o similar.

50

55

De forma convencional, se conoce que el aluminio es uno de los diferentes tipos de elementos que se incorpora a las partículas de manganato de litio (por ejemplo, véanse los Documentos de Patente 1 a 6) en

Más específicamente, se han descrito, respectivamente, el método de incorporar un compuesto de Ca y/o un compuesto de Ni así como un compuesto de Al a las partículas de manganato de litio (por ejemplo, véase el Documento de Patente 1); el método de incorporar Al a las partículas de manganato de litio en cuyas posiciones se definen picos de los respectivos planos de difracción como se observa en la difracción de rayos X de las mismas (por ejemplo, véase el Documento de Patente 2); el método de incorporar un tipo diferente de elemento tal como Al a las partículas de manganato de litio y llevar a cabo la calcinación de las partículas de manganato de litio en múltiples etapas separadas (por ejemplo, véase el Documento de Patente 3); partículas de manganato de litio a las que se incorpora un tipo diferente de elemento tal como Al que tiene un área superficial específica de 0,5 a 0,8 m²/g y un

60

65

contenido de sodio de no más de 1000 ppm (por ejemplo, véase el Documento de Patente 4); partículas de manganato de litio a las que se incorpora un tipo diferente de elemento tal como Al que tiene un valor medio de anchura del plano (400) de no más de 0,22° y un diámetro medio de partícula de partículas cristalinas de no más de 2 µm (por ejemplo, véase el Documento de Patente 5); y partículas de manganato de litio a las que se incorpora un tipo diferente de elemento tal como Al que tiene un tamaño de cristalita de no menos de 600 Å y una distorsión de red cristalina de las partículas cristalinas de no más de un 0,1 % (por ejemplo, véase el Documento de Patente 6).

El Documento de Patente 7 se refiere a un método de producción de un material de cátodo para una celda secundaria de litio, que comprende las etapas de preparar una solución seleccionada entre el grupo que consiste en una solución alcalina, una solución de carbonato, y una solución de hidrogenocarbonato, con un compuesto de un metal, como componente mayoritario del material de cátodo para la celda secundaria de litio, suspendido en la misma, hacer gotear una solución acuosa de una sal de otro elemento en la solución, precipitar un compuesto del otro elemento sobre la superficie del compuesto del metal, como componente mayoritario, preparar posteriormente una mezcla por mezcla del compuesto del metal, como componente mayoritario, con el compuesto del otro elemento, precipitado y unido sobre el mismo, con un compuesto de litio, y calcinar la muestra.

Documento de Patente 1: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública (KOAKI) n.º 2000-294237

Documento de Patente 2: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública (KOAKI) n.º 2001-146425

Documento de Patente 3: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública (KOAKI) n.º 2001-328814

Documento de Patente 4: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública (KOAKI) n.º 2002-33099

Documento de Patente 5: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública (KOAKI) n.º 2002-316823

Documento de Patente 6: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública (KOAKI) n.º 2006-252940

Documento de Patente 7: EP 1 553 645 A1

Divulgación de la invención

PROBLEMA QUE SE SOLUCIONA MEDIANTE LA INVENCION

En la actualidad, se ha requerido encarecidamente proporcionar manganato de litio como sustancia activa de electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso que mejore las características de rendimiento y las características de alta temperatura. Sin embargo, no se ha obtenido hasta la fecha el manganato de litio capaz de satisfacer completamente estos requisitos.

Es decir, en los Documentos de Patente 1 a 6, se describen respectivamente de manganatos de litio en los que se sustituye una parte del manganeso con un elemento metálico o tipo diferente de elemento tal como boro. Sin embargo, estos manganatos de litio han fallado en proporcionar baterías capaces de exhibir características satisfactorias de almacenamiento a alta temperatura y, por lo tanto, tiende a ser insuficientes para el uso práctico.

Además, estos materiales convencionales también han fracasado en exhibir un nivel suficiente para satisfacer las características de almacenamiento a alta temperatura solo mediante la mejora de la cristalinidad de los mismos y, por lo tanto, tienden a ser insuficientes para el uso práctico.

Además, incluso aunque la anchura media de XRD de estos materiales convencionales se encuentre dentro de un intervalo adecuado específico, dado que la precisión de la medición para tales cristales que tienen un tamaño de varios micrómetros (µm) es muy baja al principio de la medición, aún fallan a menudo en exhibir características de almacenamiento a alta temperatura o características de rendimiento satisfactorias.

MEDIOS PARA SOLUCIONAR EL PROBLEMA

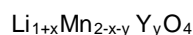
En estas circunstancias, los presentes inventores han observado una proporción de intensidad de rayos difractados en los planos (111), (400) y (440) como planos básicos de un cristal de espinela del sistema cúbico. Como resultado, han descubierto que cuando la proporción de intensidad esta fuera de una proporción de intensidad de picos de difracción de rayos X de manganato de litio que se indica mediante JCPDS35-0782, el material resultante puede mejorar en las características de almacenamiento a alta temperatura.

Además, en cuanto a la uniformidad del manganato de litio, cuando se examinan las posiciones de presencia de Mn e Y (tal como Al, Co y Mg) solo desde el exterior de las partículas, no es posible determinar de forma segura la uniformidad de Y dentro de las partículas, de modo que la condición mixta de Y-Mn así como las condiciones de calcinación de las mismas se pueden optimizar solo hasta un grado insuficiente. Por lo tanto, se ha descubierto que el material resultante empeora considerablemente en las características de rendimiento a pesar del aspecto uniforme de las partículas. Como resultado, se ha descubierto que cuando se evalúan mediante la formación de un mapa por EPMA o EDX de una sección de las respectivas partículas, la uniformidad de la distribución de Al dentro de las partículas puede mejorar, de modo que la batería resultante puede mejorar tanto en las características de rendimiento como en las características de almacenamiento a alta temperatura al mismo tiempo.

Es decir, el sujeto u objeto técnico mencionado anteriormente se puede conseguir mediante los siguientes aspectos

de la presente invención.

Es decir, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas de manganato de litio que tienen un diámetro de partícula principal de no menos de 1 μm y un diámetro medio de partícula (D_{50}) de partículas secundarias de 1 a 10 μm , que tienen una composición representada por la siguiente fórmula química:



en la que Y es al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en Al, Mg y Co; x e y satisfacen $0,03 \leq x \leq 0,15$ y $0,05 \leq y \leq 0,20$, respectivamente, estando el elemento Y dispersado uniformemente dentro de las respectivas partículas, siendo la proporción de intensidades de I(400)/I(111) de las mismas no menos de un 33 % y siendo la proporción de intensidades de I(440)/I(111) de las mismas no menos de un 16 %.

Preferentemente, las partículas de manganato de litio tienen una proporción de intensidades de I(400)/I(111) de un 35 a un 70 %.

Es además preferente que las partículas de manganato de litio tengan una proporción de intensidades de I(440)/I(111) de un 20 a un 50 %.

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan las partículas de manganato de litio anteriores que tienen un parámetro de red cristalina de 0,818 a 0,821 nm.

Preferentemente, las partículas de manganato de litio tienen un área superficial específica BET de no más de 1 m^2/g .

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan las partículas de manganato de litio anteriores en las que el índice de cambio del área superficial específica BET de las partículas de manganato de litio cuando se aplica una presión de 1 t/cm^2 a las mismas es de 0 a un 10 % basado en el área superficial específica BET de las partículas antes de aplicar la presión a las mismas.

Además, se describen las partículas de manganato de litio de la invención, en las que tras la medición de las capacidades de carga/descarga de la batería obtenida usando las partículas de manganato de litio, la capacidad de descarga inicial de las mismas es no menos de 80 mAh/g y no más de 110 mAh/g .

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona un proceso para producir las partículas de manganato de litio que se han descrito en una cualquiera de las invenciones anteriores, que comprende las etapas de:

mezclar partículas de óxido de manganeso cuya superficie está revestida con un compuesto de al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en Al, Co y Mg, con carbonato de litio; y calcinar la mezcla resultante a una temperatura no inferior a 900 $^{\circ}\text{C}$.

Preferentemente, la temperatura a la que se calcina la mezcla resultante es de 950 a 1150 $^{\circ}\text{C}$.

En una realización, las partículas de óxido de manganeso tienen un diámetro medio de partícula de no menos de 1,0 μm .

En otra realización, se usa tetraóxido de trimanganeso constituido básicamente a partir de cristales individuales como el precursor de manganeso. Preferentemente, el tetraóxido de manganeso tiene un diámetro medio de partícula de 1,0 a 8 μm , un diámetro de partícula principal de 1 a 8 μm y un área superficial específica BET de 0,5 a 15 m^2/g .

Además, se describe el proceso anterior para producir las partículas de manganato de litio, que comprende además la etapa de añadir una solución acuosa que contiene Al a una suspensión de agua que comprende las partículas de óxido de manganeso para ajustar de forma adecuada el valor de pH de la mezcla resultante, en el que el compuesto de Al formado sobre la superficie de las respectivas partículas de óxido de manganeso es no cristalino según se analiza mediante un método de difracción de rayos X.

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporciona una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende una sustancia activa de electrodo positivo, una parte o la totalidad de la cual está formada a partir de las partículas de litio manganeso anteriores.

Además, se proporciona un electrodo positivo que comprende partículas de manganato de litio de la invención, un agente conductor y un aglutinante.

Además se proporciona el uso de las partículas de manganato de litio de la invención como sustancia de electrodo

positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso.

Efecto de la invención

- 5 Las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención exhiben un alto rendimiento y una excelente estabilidad a alta temperatura y, por lo tanto, se usan de forma adecuada como sustancia de electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso.

Breve descripción de las figuras

- 10 La Figura 1 es un patrón de difracción de rayos X de las partículas de óxido de manganeso obtenidas en el Ejemplo 2 antes de tratarse con Al.
La Figura 2 es un patrón de difracción de rayos X. de las partículas de óxido de manganeso obtenidas en el Ejemplo 2 después de tratarse con Al.
- 15 La Figura 3 es una imagen por SEM del manganato de litio obtenido en el Ejemplo 1.
La Figura 4 es una imagen por SEM del manganato de litio obtenido en el Ejemplo 2.
La Figura 5 es una imagen por SEM del manganato de litio obtenido en el Ejemplo 3.
La Figura 6 muestra una imagen por SEM y una imagen de reflexión de la sección de las partículas de manganato de litio obtenidas en el Ejemplo 2 así como la formación de un mapa por EPMA del Mn y el Al de las mismas.
- 20 La Figura 7 muestra una imagen por SEM y una imagen de reflexión de la sección de las partículas de manganato de litio obtenidas en el Ejemplo Comparativo 6 así como la formación de un mapa por EPMA del Mn y el Al de las mismas.
La Figura 8 es una vista que muestra la relación entre la temperatura de calcinación y el índice de eficacia.
La Figura 9 es una vista que muestra la relación entre el parámetro de red cristalina y el índice de retención de capacidad.
- 25 La Figura 10 es una vista que muestra la relación entre la proporción de intensidades de $I(440)/I(111)$ y la eficacia de ciclo a alta temperatura.

30 Realización preferente para llevar invención

A continuación, se describe con detalle la presente invención.

- 35 En primer lugar, se describen las partículas de manganato de litio para una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la presente invención.

- Las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención comprenden al menos un elemento metálico de Al, Mg y Co que está dispersado uniformemente dentro de las partículas sin localizarse sobre la superficie de las respectivas partículas. Además, en la estructura cristalina de las partículas de manganato de litio, los planos (400) y (440) están aumentados con respecto al plano (111).
- 40

Las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención tienen una composición representada por la siguiente fórmula química:

- 45
$$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{O}_4$$

en la que Y es al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en Al, Mg y Co; x es de 0,03 a 0,15 e y es de 0,05 a 0,20.

- 50 Cuando x es menor de 0,03, las partículas resultantes tienen una alta capacidad, pero tienden a empeorar de forma considerable las características de alta temperatura. Cuando x es más de 0,15, las partículas resultantes exhiben características mejoradas de alta temperatura, pero tienden a empeorar de forma considerable la capacidad o tienden a causar un aumento en la resistencia debido a la formación de una fase rica en litio en las mismas. El valor de x es preferentemente de 0,05 a 0,15.

- 55 Cuando y es menor de 0,05, puede ser difícil obtener un efecto suficiente de adición del elemento Y. Cuando y es más de 0,20, las partículas resultantes tienden a sufrir una gran disminución de la capacidad y, por lo tanto, tienden a no ser prácticas. El valor de y es preferentemente de 0,05 a 0,15.

- 60 En las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención, el elemento Y está dispersado de forma uniforme dentro de las partículas. Cuando el elemento Y está localizado en las partículas, las partículas resultantes tienden a empeorar en estabilidad. Mientras tanto, la "dispersión uniforme del elemento Y dentro de las partículas de manganato de litio", como se usa en el presente documento, significa que el elemento Y está presente sobre una parte completa que se prolonga desde la superficie a la parte central de las respectivas partículas sin localizarse en partes específicas de las mismas. Más específicamente, como se evalúa en los Ejemplos mencionados posteriormente, cuando la sección de las respectivas partículas se somete a un análisis de planos por
- 65

EDX mediante la observación de las partículas usando un microscopio de barrido electrónico equipado con un analizador de rayos X de tipo energía dispersa, "dispersión uniforme" significa que el área de la parte blanca que aparece en la micrografía que indica la presencia del elemento Y es no menos de un 98 % y preferentemente un 100 % del área de sección transversal de las respectivas partículas.

5 En las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención, la proporción de intensidades de $I(400)/I(111)$ de las mismas es no menos de un 33 %, y la proporción de intensidades de $I(440)/I(111)$ de las mismas es no menos de un 16 %. Cuando $I(400)$ y $I(440)$ están fuera de los intervalos especificados anteriormente, las partículas obtenidas tienden a causar el empeoramiento de la estabilidad y el rendimiento de la batería resultante. La proporción de intensidades de $I(400)/I(111)$ es preferentemente de un 35 a un 70 %, y la proporción de intensidades de $I(440)/I(111)$ es preferentemente de un 20 a un 50 %.

15 Las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención tienen preferentemente un parámetro de red cristalina de 0,818 a 0,821 nm. Cuando el parámetro de red cristalina es menos de 0,818 nm, las partículas obtenidas tienden a causar el empeoramiento de la capacidad de la batería resultante. Cuando el parámetro de red cristalina es más de 0,821 nm, las partículas obtenidas tienden a causar el empeoramiento de la estabilidad de la batería resultante. El parámetro de red cristalina de las partículas de manganato de litio es más preferentemente de 0,819 a 0,821 nm.

20 Las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención tienen preferentemente un diámetro de partícula principal de 1,0 a 10 μm . Cuando el diámetro de partícula principal es menos de 1 μm , las partículas obtenidas tienden a causar el empeoramiento de la estabilidad de la batería resultante. Cuando el diámetro de partícula principal es más de 10 μm , las partículas obtenidas tienden a causar el empeoramiento del rendimiento de la batería resultante. El diámetro de partícula principal de las partículas de manganato de litio es más preferentemente de 1,0 a 8,0 μm .

30 Las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención tienen preferentemente un diámetro medio de partícula (D_{50}) de partículas secundarias de no menos de 1,0 y no más de 10 μm . Cuando el diámetro medio de partícula (D_{50}) es menos de 1 μm , las partículas obtenidas tienden a causar el empeoramiento de la estabilidad de la batería resultante. Cuando el diámetro medio de partícula es más de 10 μm , las partículas obtenidas tienden a causar el empeoramiento del rendimiento de la batería resultante. El diámetro medio de partícula (D_{50}) de partículas secundarias de las partículas de manganato de litio es más preferentemente de 2,0 a 8,0 μm .

35 Las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención están constituidas de forma preferente básicamente por partículas de cristal individual. Cuando las partículas de manganato de litio están constituidas por policristales, tienden a estar presentes en los cristales un gran número de planos de discordancia de red cristalina que actúan como componente de resistencia tras la extracción e inserción de litio, de un modo tal que en ocasiones puede ser difícil permitir que la batería resultante genere un rendimiento suficiente.

40 Cuando se aplica una presión de 1 t/cm² a las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención, el índice de cambio del área superficial específica BET de las mismas es preferentemente de 0 a un 10 % basado en el área superficial específica BET de las partículas antes de comprimirse. Cuando el índice de cambio del área superficial específica BET es más de un 10 %, tienden a formarse nuevas interfases altamente activas después de la producción del electrodo, de un modo tal que tiende a promoverse la reacción del electrodo con la solución de electrolito, dando como resultado un empeoramiento del rendimiento y la estabilidad de la batería resultante. El índice de cambio del área superficial específica PET de las partículas de manganato de litio es más preferentemente de un 1 a un 10 %.

50 Mientras tanto, el área superficial específica PET de las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención antes de aplicarse la presión a las mismas es preferentemente no más de 1 m²/g.

A continuación, se describe el proceso para producir las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención.

55 Las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención se pueden obtener usando tetraóxido de manganeso (Mn_3O_4) constituido básicamente por cristales individuales como precursor de manganeso, y llevando a cabo las etapas de tratar el precursor de manganeso con un compuesto en forma de partículas muy finas que tienen una baja cristalinidad (esto significa unas condiciones tales que la adición de incluso un 10 % en moles de compuesto no es detectable mediante difracción por rayos X) en una solución acuosa del mismo, y calcinar la mezcla del material tratado obtenido de este modo y Li a una temperatura no inferior a 900 °C y preferentemente de 950 a 1050 °C en la reacción de calcinación entre las mismas.

65 El tetraóxido de trimanganeso (Mn_3O_4) que se usa en la presente invención tienen preferentemente un diámetro medio de partícula de 1,0 a 8 μm , un diámetro de partícula principal de 1 a 8 μm y un área superficial específica BET de 0,5 a 15 m²/g.

5 Cuando se usa un precursor de manganeso que tiene una buena cristalinidad, tiende a disminuir la reactividad del precursor de manganeso con el compuesto de Al. Como resultado, incluso cuando se usa un compuesto de Al que tiene un tamaño submicrométrico, puede ser difícil obtener unas condiciones uniformes de solución sólida. Por lo tanto, es necesario llevar a cabo la reacción en unas condiciones tales que se mezcle de forma uniforme un compuesto de aluminio que sea muy fino y tenga una baja cristalinidad hasta el extremo de ser indetectable mediante difracción por rayos X, con el precursor de manganeso.

10 Con el fin de proporcionar el compuesto de aluminio como un material de revestimiento superficial que tenga las condiciones anteriores, se puede mezclar una suspensión del precursor de manganeso con una solución acuosa iónica de aluminio para formar unas condiciones uniformemente mezcladas del precursor de manganeso y los iones de aluminio, y a continuación se puede ajustar de forma adecuada el valor de pH de la mezcla resultante, produciendo de ese modo las condiciones en las que se mezcla uniformemente el hidróxido muy fino y de baja cristalinidad con el precursor de manganeso.

15 En lo que se refiere a las condiciones de reacción, cuando se reviste con el compuesto de aluminio, el valor de pH de la solución de reacción se controla de 6 a 10, y la temperatura de reacción se controla de 10 a 90 °C.

20 Además, cuando se reviste con Mg, el valor de pH de la solución de reacción se controla de 9 a 11, y la temperatura de reacción se controla de 10 a 90 °C. Cuando se reviste con Co, el valor de pH de la solución de reacción se controla preferentemente de 7 a 10, y la temperatura de reacción se controla preferentemente de 10 a 90 °C.

25 Después de mezclar el óxido de manganeso que contiene Al obtenido de este modo con el compuesto de litio, la mezcla resultante se somete a una reacción de calcinación para obtener manganato de litio. Se requiere que la temperatura de calcinación no sea inferior a 900 °C. Cuando la temperatura de calcinación es inferior a 900 °C, no es posible obtener las condiciones en las que el aluminio se distribuye de forma uniforme dentro de las partículas.

30 En el Documento de Patente 2 (Solicitud de Patente Japonesa Abierta a Inspección Pública (KOKAI) n.º 2001-146425) mencionado anteriormente, se describe que las condiciones de mezcla uniforme del Al se han confirmado mediante el análisis por EPMA del aspecto de las respectivas partículas. Tal resultado se conseguirá incluso cuando el Al esté localizado solo en la superficie de las partículas. Sin embargo, cuando se midió realmente el rendimiento de una batería obtenida usando las partículas en las que el Al está localizado, tal batería exhibió una gran resistencia, y fue difícil generar una corriente adecuada a partir de la batería. La temperatura de calcinación es preferentemente de 950 a 1050 °C

35 A continuación, se describe el electrodo positivo que usa la sustancia activa de electrodo positivo que comprende las partículas de manganato de litio para una batería secundaria de electrolito no acuoso de acuerdo con la presente invención.

40 Cuando se produce el electrodo positivo que usa la sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención, un agente conductor y un aglutinante se añaden a y se mezclan con la sustancia activa de electrodo positivo mediante un método convencional. Algunos ejemplos de un agente conductor preferente incluyen negro de acetileno, negro de humo y grafito. Algunos ejemplos de un aglutinante preferente incluyen politetrafluoroetileno y fluoruro de polivinilideno.

45 La batería secundaria producida mediante el uso de la sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención comprende el electrodo positivo anterior, un electrodo negativo y un electrolito.

50 Algunos ejemplos de una sustancia activa de electrodo negativo que se puede usar en el electrodo negativo incluyen litio metálico, aleación de litio/aluminio, aleación de litio/estaño y grafito.

55 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 comprende al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en carbonatos tal como carbonato de propileno y carbonato de dimetilo, y éteres tales como dimetoxietano.

Además, como electrolito, se puede usar una solución preparada por disolución, además de hexafluoruro fosfato de litio, de al menos una sal de litio seleccionada entre el grupo que consiste en perclorato de litio y tetrafluoruro borato de litio en el disolvente anterior.

60 La batería secundaria producida mediante el uso de la sustancia activa de electrodo positivo de acuerdo con la presente invención tiene una capacidad de descarga inicial de no menos de 80 mAh/g, y exhibe un índice de retención de capacidad de carga alta de no menos de un 80 %, un índice de retención de capacidad posterior al almacenamiento de no menos de un 60 %, un índice de recuperación de capacidad de no menos de un 90 % y un índice de retención de capacidad de ciclo a alta temperatura de no menos de un 90 %.

65 En el electrodo positivo que usa las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención, cuando la

capacidad de descarga del mismo es menos de 80 mAh/g, la batería resultante tiende a exhibir un bajo rendimiento y, por lo tanto, tiende a no ser práctica. La capacidad de descarga del electrodo positivo es preferentemente de 90 a 110 mAh/g. Cuando la capacidad de descarga es más de 110 mAh/g, puede ser difícil asegurar una estabilidad suficiente de la batería resultante.

5

<Función>

El punto importante de la presente invención reside en que las partículas de manganato de litio tienen una alta cristalinidad, en particular, una elevada proporción de intensidades de cada uno de I(440)/I(111) y I(400)/I(111), y en que Al, Mg o Co como elemento sustituyente está disperso de forma uniforme las partículas.

10

En la presente invención, al obtener las condiciones en las que el óxido de manganeso y el compuesto de aluminio fino y de baja cristalinidad se mezclan de forma homogénea entre sí, y calcinar la mezcla resultante a una temperatura tan alta como no inferior a 900 °C, es posible obtener el manganato de litio que tiene las características indicadas anteriormente.

15

Como resultado, la batería secundaria que usa las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención puede mejorar tanto las características de rendimiento como las características de almacenamiento a alta temperatura al mismo tiempo.

20

Ejemplos

A continuación se describen con mayor detalle realizaciones habituales de la presente invención.

25

El diámetro medio de partícula (D50) de partículas secundarias es un diámetro medio de partícula basado en volumen que se mide mediante un método de láser por vía húmeda usando un aparato de medición de distribución del tamaño de partícula de tipo láser "MICROTRACK HRA" fabricado por Nikkiso Co., Ltd.

30

El diámetro de partícula principal se expresa mediante el valor medio de los diámetros que se leen en una imagen de SEM.

La condición de la presencia de las partículas que se permite que se revistan o que están presentes sobre partículas se observó y se determinó usando un microscopio de barrido electrónico "SEM-EDX" equipado con un analizador de rayos X de tipo energía disperso (fabricado por Hitachi High-Technologies Corp.).

35

El diámetro medio de partícula principal de las partículas que se permite que se revistan o que están presentes sobre partículas se observó y se determinó usando un microscopio de barrido electrónico "SEM-EDX" equipado con un analizador de rayos X de tipo energía disperso (fabricado por Hitachi High-Technologies Corp.).

40

La difracción de rayos X de la muestra se midió usando "RAD-IIA" fabricado por Rigaku Co., Ltd.

El parámetro de red cristalina se calculó a partir de los resultados de difracción de rayos X de polvo indicados anteriormente mediante el método de Rietveld.

45

El que la estructura cristalina fuera un cristal individual o no se confirmó por observación de un plano orientado de la sección de las partículas mediante EBSD.

Se evaluó la celda de moneda (batería de tipo moneda) producida mediante el siguiente método que usa las partículas de manganato de litio para las características de carga/descarga inicial y las características de almacenamiento a alta temperatura.

50

En primer lugar, se mezclaron entre sí un 93 % en peso de óxido compuesto de Li-Mn como sustancia activa de electrodo positivo, un 2 % en peso de negro de acetileno y un 2 % en peso de un grafito "KS-16", sirviendo ambos como material conductor, y un 3 % en peso de fluoruro de polivinilideno disuelto en N-metilpirrolidona como aglutinante, y la mezcla resultante se aplicó sobre una lámina delgada de metal de Al y a continuación se secó a 150 °C. Las láminas obtenidas de ese modo se cortaron a 16 mmφ y a continuación se prensaron conjuntamente a una presión de 1 t/cm², produciendo de ese modo un electrodo que tenía un grosor de 50 μm y usando el electrodo producido de ese modo como electrodo positivo. Se usó litio metálico cortado a 16 mmφ como electrodo negativo. La solución de electrolito fue 1 mol/l de LiPF₆ en una proporción en volumen 3:7 de EC y DEC, produciendo de ese modo una celda de moneda de tipo CR2032.

55

60

Las características de carga/descarga iniciales de la celda se determinaron como sigue a continuación. Es decir, en condiciones de temperatura ambiente, se cargó la celda con una densidad de corriente de 0,1 C hasta que alcanzó 4,3 V, y a continuación se sometió a una carga a tensión constante durante 90 minutos y se descargó con una densidad de corriente de 0,1 C hasta que alcanzó 3,0 V para medir la capacidad de carga inicial, la capacidad de descarga inicial y la eficacia inicial de la celda.

65

Las características de carga alta de las partículas de manganato de litio se determinaron como sigue a continuación. Es decir, la celda se sometió a una medición de la capacidad de descarga (a) con una densidad de corriente de 0,1 C, y se cargó de nuevo con una densidad de corriente de 0,1 C y a continuación se sometió a una medición de la capacidad de descarga (b) con una densidad de corriente de 10 C para calcular el porcentaje (%) de "b/a x 100".

5 Además, se determinaron el índice de retención de capacidad y el índice de recuperación de capacidad como características de almacenamiento a alta temperatura como sigue a continuación. Es decir, la celda se cargó con una densidad de corriente de 0,1 C hasta que alcanzó 4,3 V y a continuación se descargó hasta que alcanzó una profundidad de descarga de un 70 %. Después de esto, se permitió que la celda reposara a 60 °C durante una semana para medir la capacidad residual de descarga (c) y calcular el índice de retención de capacidad (= 100 x c/(0,3 x a)). Además, la celda se sometió de nuevo a un ciclo de carga/descarga con una densidad de corriente de 0,1 C para medir la capacidad de descarga (d) y calcular el índice de recuperación de capacidad (= 100 x d/a).

15 El índice de retención de capacidad de ciclo a alta temperatura se determinó como sigue a continuación. Es decir, la celda se sometió a ciclos repetidos de carga/descarga con una tasa de 0,3 C a 60 °C, y se midió la proporción de la capacidad de descarga en el 30º ciclo con respecto a la capacidad de descarga inicial de la misma y se determinó como el índice de retención de capacidad de ciclo a alta temperatura.

20 Ejemplo 1: <Producción de partículas de manganato de litio>

En flujo de nitrógeno gaseoso, se añadieron 0,5 mol de sulfato de manganeso a 3,5 mol de hidróxido de sodio para preparar una solución de reacción que tenía un volumen total de 1 l. El hidróxido de manganeso producido de ese modo se dejó envejecer a 90 °C durante 1 h. Después de la finalización del envejecimiento, se hizo pasar aire a través de la solución de reacción para oxidar el hidróxido de manganeso a 90 °C, se lavó con agua y a continuación se secó, para obtener de ese modo partículas de óxido de manganeso.

Las partículas de óxido de manganeso obtenidas de ese modo fueron Mn_3O_4 y tenían una forma granular, un diámetro medio de partícula de 4,8 μm y un área superficial específica BET de 0,6 m^2/g .

30 La suspensión en agua resultante que comprendía las partículas de óxido de manganeso se lavó con agua en una cantidad de 5 veces la cantidad de la suspensión usando una prensa de filtro, y se sometió además a resuspensión para ajustar la concentración de las partículas de óxido de manganeso en la suspensión a un 10 % en peso. Se alimentó de forma continua una solución acuosa de aluminato de sodio de 0,2 mol/l a la suspensión en un vaso de reacción de un modo tal que la proporción molar de Mn:Al en la mezcla resultante fuera de 95:5. Los contenidos del vaso de reacción siempre se mantuvieron en agitación mediante un agitador y, al mismo tiempo, se suministró automáticamente al mismo una solución acuosa de ácido sulfúrico de 0,2 mol/l de un modo tal que se controlara el pH de la solución de reacción en el vaso de reacción a $8 \pm 0,5$, para obtener de ese modo una suspensión que comprendía las partículas de óxido de manganeso cuya superficie estaba revestida con hidróxido de aluminio.

40 La suspensión resultante se lavó con agua en una cantidad de 10 veces el peso de las partículas de óxido de manganeso en la suspensión usando una prensa de filtro, y a continuación se secó, para obtener de ese modo las partículas de óxido de manganeso cuya superficie estaba revestida con hidróxido de aluminio y que tenían una proporción molar de Mn:Al de 95:5 y un diámetro medio de partícula secundario de 4,8 μm .

45 El óxido de manganeso revestido con hidróxido de aluminio resultante se sometió a una medición de difracción por rayos X. Como resultado, se confirmó que no se detectó ningún pico atribuido al compuesto de Al.

50 Se mezclaron entre sí las partículas de Mn_3O_4 anteriores y carbonato de litio durante 1 h en una proporción de Li:Mn:Al = 1,065:1,835:0,10, para obtener de ese modo una mezcla uniforme. Se pusieron cincuenta gramos de la mezcla obtenida de ese modo en un crisol de aluminio, y se mantuvieron en el mismo en aire atmosférico a 960 °C durante 4 h, para obtener de ese modo partículas de manganato de litio.

55 Las partículas de manganato de litio obtenidas de ese modo tenían una composición: $Li_{1+x}Mn_{2-x-y}Y_yO_4$ en la que x es 0,065 e y es 0,10; un diámetro medio de partícula principal de 1,0 μm ; un diámetro medio de partícula (D_{50}) de partículas secundarias de 4,0 μm ; un valor de área superficial específica BET de 0,94 m^2/g ; un valor de área superficial específica BET después de comprimirse de 0,96 m^2/g ; un índice de cambio de BET de un 2 %; una proporción de intensidades de I(400)/I(111) de un 38 %; una proporción de intensidades de I(440)/I(111) de un 20 %; y un parámetro de red cristalina de 0,8203 nm.

60 La celda de moneda producida mediante el uso de una sustancia activa de electrodo positivo que comprendía las partículas de manganato de litio obtenidas de ese modo tenía una capacidad de descarga inicial de 108 mAh/g, una capacidad de descarga de 100 mAh/g que se midió con una densidad de corriente de 10 C, y un índice de eficacia de un 93 %. Después de que la celda se conservara a 60 °C durante una semana, se confirmó que el índice de retención de capacidad (RTN) y el índice de recuperación de capacidad (RCV) de la celda fue de un 65 % y un 90 %, respectivamente. Además, después de que la celda se sometiera a 30 ciclos de carga/descarga a 60 °C, se confirmó que el índice de retención de capacidad (RTN) de la celda fue de un 95 %.

Ejemplos 2 a 10:

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se ha definido en el Ejemplo 1 excepto en se cambiaron de forma diversa el tipo de óxido de manganeso usado, el tipo de Y (Al, Co, Mg), la cantidad de revestimiento de aluminio, y las condiciones de calcinación, para obtener de ese modo partículas de manganato de litio.

Las condiciones de producción usadas anteriormente se muestran en la Tabla 1, y las diversas propiedades de las partículas de manganato de litio obtenidas de ese modo se muestran en la Tabla 2.

El patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso antes de tratarse con Al que se obtuvo en el Ejemplo 2 se muestra en la Figura 1, y el patrón de difracción de rayos X del óxido de manganeso después de tratarse con Al que se obtuvo en el Ejemplo 2 se muestra en la Figura 2. En la Figura 2, no se observó ningún pico atribuido al compuesto de Al. Como resultado, se confirmó que el compuesto de Al estaba presente en forma de partículas muy finas de baja cristalinidad.

Las partículas de manganato de litio obtenidas en el Ejemplo 2 se amasaron con una resina, y el material amasado resultante se cortó usando una pulidora de sección transversal. Los resultados de la formación de un mapa por EPMA de Mn y Al sobre una sección de cada una de las partículas cortadas de este modo se muestran en la Figura 6. En la Figura 6, la condición de la presencia del elemento Mn se indica en la parte lateral inferior izquierda de la misma, mientras que la condición de presencia del elemento Al se indica en la parte lateral inferior derecha de la misma. La parte de color blanco que indica la presencia del elemento Al ocupó básicamente un 100 % de la sección de las respectivas partículas. Por lo tanto, no hubo ninguna parte en la que no estuviera presente alguna cantidad del elemento Al. Además, las condiciones de gradación de la parte de color blanco que indican la presencia del elemento Al fueron básicamente consistentes con las condiciones de gradación que indican la presencia del elemento Mn. Como resultado, se confirmó que el Al también se distribuyó uniformemente sobre la sección de cada partícula de forma similar al Mn.

Ejemplo Comparativo 1:

Se mezclaron entre sí óxido de manganeso (MnO_2 ; diámetro medio de partícula: $15 \mu\text{m}$), hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y carbonato de litio, y a continuación se calcinaron a 960°C , para obtener de ese modo partículas de manganato de litio.

Ejemplos Comparativos 2 a 5, 8 y 9:

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que se ha definido en el Ejemplo 1 excepto en que se cambiaron de forma diversa el tipo del óxido de manganeso usado, la cantidad de revestimiento de aluminio, y las condiciones de calcinación, para obtener de ese modo partículas de manganato de litio.

Las condiciones de producción usadas anteriormente se muestran en la Tabla 1, y las diversas propiedades de las partículas de manganato de litio obtenidas de ese modo se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 7:

Se mezclaron entre sí óxido de manganeso (MnO_2 ; diámetro medio de partícula: $15 \mu\text{m}$), hidróxido de aluminio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) y carbonato de litio, y a continuación se calcinaron a 960°C , para obtener de ese modo partículas de manganato de litio.

Las condiciones de producción usadas anteriormente se muestran en la Tabla 1, y las diversas propiedades de las partículas de manganato de litio obtenidas de ese modo se muestran en la Tabla 2. Las partículas de manganato de litio obtenidas en los Ejemplos 1 y 3 a 10 se midieron de la misma forma que en el Ejemplo 2 para determinar la composición de la sección de las respectivas partículas. Como resultado, en cualquiera de estos Ejemplos, se confirmó que el Al estaba presente de forma uniforme sobre la sección de las respectivas partículas.

En las partículas de manganato de litio obtenidas en el Ejemplo Comparativo 6, como se muestra en la Figura 7, se confirmó que el Al estaba localizado sobre la superficie de las respectivas partículas, y no estaba presente de forma uniforme sobre la sección de las mismas.

Las partículas de manganato de litio obtenidas en el Ejemplo Comparativo 7 se midieron de la misma forma que en el Ejemplo 2 y el Ejemplo Comparativo 6 para determinar la composición de la sección de las respectivas partículas. Como resultado, se confirmó que el Al estaba localizado sobre la superficie de las respectivas partículas, y no estaba presente de forma uniforme sobre la sección de las mismas.

Tabla 1

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Precursor		Material de revestimiento		Mezcla
	Compuesto de Mn		Elemento (-)	Y (-)	Cantidad de Li
	Tipo (-)	Diámetro medio de partícula (D50) (μm)			x (-)
Ejemplo 1	Mn ₃ O ₄	1	Al	0,10	0,065
Ejemplo 2	Mn ₃ O ₄	4	Al	0,10	0,065
Ejemplo 3	Mn ₃ O ₄	7	Al	0,10	0,065
Ejemplo 4	Mn ₃ O ₄	4	Al	0,20	0,065
Ejemplo 5	Mn ₃ O ₄	4	Al	0,05	0,090
Ejemplo 6	Mn ₃ O ₄	4	Al	0,10	0,100
Ejemplo 7	Mn ₃ O ₄	4	Al	0,10	0,083
Ejemplo 8	Mn ₃ O ₄	4	Al	0,10	0,083
Ejemplo 9	Mn ₃ O ₄	4	Mg	0,05	0,080
Ejemplo 10	Mn ₃ O ₄	4	Co	0,05	0,100
Ejemplo Comparativo 1	MnO ₂	15	-	-	0,065
Ejemplo Comparativo 2	MnO ₂	15	Al	0,10	0,065
Ejemplo Comparativo 3	Mn ₃ O ₄	4	Al	0,05	0,005
Ejemplo Comparativo 4	Mn ₃ O ₄	4	Al	0,10	0,065
Ejemplo Comparativo 5	Mn ₃ O ₄	4	Al	0,10	0,065
Ejemplo Comparativo 6	Mn ₃ O ₄	4	Al	0,10	0,066
Ejemplo Comparativo 7	Mn ₃ O ₄	4	-	-	0,065
Ejemplo Comparativo 8	Mn ₃ O ₄	4	Al	0,00	0,101
Ejemplo Comparativo 9	Mn ₃ O ₄	4	Al	0,25	0,020

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Aditivos			Condiciones de calcinación	
	Tipo	Diámetro de partícula	y	Temp. (°C)	Tiempo (h)
	(-)	(μm)	(-)		
Ejemplo 1	-	-	-	960	4
Ejemplo 2	-	-	-	960	4
Ejemplo 3	-	-	-	960	4
Ejemplo 4	-	-	-	960	4

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Aditivos			Condiciones de calcinación	
	Tipo	Diámetro de partícula	y	Temp. (°C)	Tiempo (h)
	(-)	(μm)	(-)		
Ejemplo 5	-	-	-	960	4
Ejemplo 6	-	-	-	960	4
Ejemplo 7	-	-	-	960	4
Ejemplo 8	-	-	-	1040	4
Ejemplo 9	-	-	-	960	4
Ejemplo 10	-	-	-	960	4
Ejemplo Comparativo 1	Al(OH) ₃	0,5	0,10	960	4
Ejemplo Comparativo 2	-	-	-	960	4
Ejemplo Comparativo 3	-	-	-	960	4
Ejemplo Comparativo 4	-	-	-	760	4
Ejemplo Comparativo 5	-	-	-	840	4
Ejemplo Comparativo 6	-	-	-	880	4
Ejemplo Comparativo 7	Al(OH) ₃	0,5	0,10	960	4
Ejemplo Comparativo 8	-	-	-	960	4
Ejemplo Comparativo 9	-	-	-	960	4

Tabla 2

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Propiedades de las partículas de manganato de litio				
	Composición		Diámetro medio de partícula principal (μm)	Diámetro medio de partícula D ₅₀ (μm)	Área superficial específica BET (m ² /g)
	Li _{1+x} Mn _{2-x-y} Y _y O ₄				
	x	y			
Ejemplo 1	0,065	0,10	1	4,0	0,94
Ejemplo 2	0,065	0,10	4	6,7	0,65
Ejemplo 3	0,065	0,10	7	8,6	0,45
Ejemplo 4	0,065	0,20	4	6,5	0,69
Ejemplo 5	0,090	0,05	4	6,8	0,65
Ejemplo 6	0,100	0,10	4	6,4	0,65
Ejemplo 7	0,083	0,10	4	6,7	0,66
Ejemplo 8	0,083	0,10	4	7,5	0,62
Ejemplo 9	0,080	0,05	4	6,5	0,55
Ejemplo 10	0,078	0,05	4	6,5	0,50

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Propiedades de las partículas de manganato de litio				
	Composición		Diámetro medio de partícula principal (μm)	Diámetro medio de partícula D_{50} (μm)	Área superficial específica BET (m^2/g)
	$\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x-y}\text{Y}_y\text{O}_4$				
	x	y			
Ejemplo Comparativo 1	0,065	0,10	1-30	15,5	0,67
Ejemplo Comparativo 2	0,065	0,10	1-30	16,5	0,66
Ejemplo Comparativo 3	0,005	0,05	4	6,7	0,64
Ejemplo Comparativo 4	0,065	0,10	4	6,2	1,10
Ejemplo Comparativo 5	0,065	0,10	4	6,4	0,82
Ejemplo Comparativo 6	0,065	0,10	4	6,5	0,75
Ejemplo Comparativo 7	0,065	0,10	4	6,7	0,65
Ejemplo Comparativo 8	0,101	0,00	4	7,2	0,55
Ejemplo Comparativo 9	0,020	0,25	4	6,3	0,75

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Propiedades de las partículas de manganato de litio				
	Parámetro de red cristalina (nm)	Proporción de intensidades de difracción de rayos X		Área superficial específica BET después de comprimirse (m^2/g)	Índice de cambio de BET
		I(400)	I(440)		
		(%)	(%)		$\Delta/\text{BET}-1$
Ejemplo 1	0,8203	38	20	0,96	2,1
Ejemplo 2	0,8201	41	22	0,68	4,6
Ejemplo 3	0,8202	47	30	0,48	6,7
Ejemplo 4	0,8195	40	20	0,72	4,3
Ejemplo 5	0,8193	42	23	0,67	3,1
Ejemplo 6	0,8193	42	23	0,67	3,1
Ejemplo 7	0,8196	43	22	0,69	4,5
Ejemplo 8	0,8196	47	24	0,64	3,2
Ejemplo 9	0,82	45	25	0,58	5,5
Ejemplo 10	0,8196	47	26	0,54	8,0
Ejemplo Comparativo 1	0,8203	32	15	0,75	11,9
Ejemplo Comparativo 2	0,8202	35	17	0,75	13,6
Ejemplo Comparativo 3	0,8212	40	20	0,68	6,3

ES 2 659 389 T3

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Propiedades de las partículas de manganato de litio				
	Parámetro de red cristalina (nm)	Proporción de intensidades de difracción de rayos X		Área superficial específica BET después de comprimirse (m ² /g)	Índice de cambio de BET
		I(400)	I(440)		Δ/BET-1
		(%)	(%)		(%)
Ejemplo Comparativo 4	0,8205	28	12	1,15	4,5
Ejemplo Comparativo 5	0,8202	32	15	0,85	3,7
Ejemplo Comparativo 6	0,82	35	20	0,8	6,7
Ejemplo Comparativo 7	0,8204	41	22	0,68	4,6
Ejemplo Comparativo 8	0,8207	40	23	0,58	5,5
Ejemplo Comparativo 9	0,8180	35	18	0,82	9,3

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Propiedades de la celda					
	Características de rendimientos			Características a alta temperatura (60 °C)		
	Capacidad		Proporción	Características de almacenamiento		30 ciclos
	0,1 C (mAh/g)	10 C (mAh/g)	(%)	RTN (%)	RCV (%)	RTN (%)
Ejemplo 1	108	100	93	65	90	95
Ejemplo 2	108	98	91	70	92	93
Ejemplo 3	107	96	90	82	93	94
Ejemplo 4	91	80	88	75	91	97
Ejemplo 5	105	95	90	73	92	95
Ejemplo 6	92	84	91	77	94	93
Ejemplo 7	100	93	93	75	93	95
Ejemplo 8	101	94	93	80	96	96
Ejemplo 9	100	92	92	80	92	94
Ejemplo 10	100	96	96	83	96	97
Ejemplo Comparativo 1	107	75	50	40	75	88
Ejemplo Comparativo 2	106	80	60	45	77	87
Ejemplo Comparativo 3	120	105	88	43	88	88
Ejemplo Comparativo 4	105	50	48	45	78	80
Ejemplo Comparativo 5	107	55	51	50	80	85
Ejemplo Comparativo	106	75	71	63	85	90

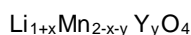
Ejemplos y Ejemplos Comparativos	Propiedades de la celda					
	Características de rendimientos			Características a alta temperatura (60 °C)		
	Capacidad		Proporción	Características de almacenamiento		30 ciclos
	0,1 C (mAh/g)	10 C (mAh/g)	(%)	RTN (%)	RCV (%)	RTN (%)
6						
Ejemplo Comparativo 7	107	73	68	55	70	75
Ejemplo Comparativo 8	106	95	90	35	67	75
Ejemplo Comparativo 9	101	78	77	53	85	82

Aplicabilidad industrial

5 En las partículas de manganato de litio de acuerdo con la presente invención, está presente uniformemente un tipo diferente de metal tal como Al, Co o Mg en las respectivas partículas. Además, las partículas de manganato de litio tienen una alta cristalinidad y, por lo tanto, son adecuadas como sustancia activa de electrodo positivo para una batería secundaria que exhibe un alto rendimiento y unas excelentes características de almacenamiento a alta temperatura.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Partículas de manganato de litio que tienen un diámetro de partícula principal de no menos de 1 μm y un diámetro medio de partícula (D_{50}) de partículas secundarias de 1 a 10 μm , que tiene una composición representada por la siguiente fórmula química:



- 10 en la que Y es al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en Al, Mg y Co; x e y satisfacen $0,03 \leq x \leq 0,15$ y $0,05 \leq y \leq 0,20$, respectivamente, estando el elemento Y dispersado uniformemente dentro de las respectivas partículas, siendo la proporción de intensidades de I(400)/I(111) de las mismas no menos de un 33 % y siendo la proporción de intensidades de I(440)/I(111) de las mismas no menos de un 16 %.

- 15 2. Las partículas de manganato de litio de acuerdo con la reivindicación 1, que tienen una proporción de intensidades de I(400)/I(111) de un 35 a un 70 %.

- 20 3. Las partículas de manganato de litio de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 1 o la reivindicación 2, que tienen una proporción de intensidades de I(440)/I(111) de un 20 a un 50 %.

4. Las partículas de manganato de litio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que las partículas de manganato de litio tienen un parámetro de red cristalina de 0,818 a 0,821 nm.

- 25 5. Las partículas de manganato de litio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 que tienen un área superficial específica BET de no más de 1 m^2/g .

- 30 6. Las partículas de manganato de litio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en las que el índice de cambio del área superficial específica BET de las partículas de manganato de litio cuando se aplica una presión de 1 t/cm^2 a las mismas es de 0 a un 10 % basado en el área superficial específica BET de las partículas antes de aplicar la presión a las mismas.

7. Proceso para producir las partículas de manganato de litio que se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende las etapas de:

- 35 mezclar partículas de óxido de manganeso cuya superficie está revestida con un compuesto de al menos un elemento seleccionado entre el grupo que consiste en Al, Co y Mg, con carbonato de litio; y calcinar la mezcla resultante a una temperatura no inferior a 900 $^{\circ}\text{C}$.

- 40 8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la temperatura a la que se calcina la mezcla resultante es de 950 a 1150 $^{\circ}\text{C}$.

9. Un proceso de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 7 o la reivindicación 8, en el que las partículas de óxido de manganeso tienen un diámetro medio de partícula de no menos de 1,0 μm .

- 45 10. Un proceso de acuerdo con cualquiera de la reivindicación 7 o la reivindicación 8 en el que se usa tetraóxido de trimanganeso constituido básicamente por cristales individuales como precursor de manganeso.

- 50 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el tetraóxido de trimanganeso tiene un diámetro medio de partícula de 1,0 a 8 μm , un diámetro de partícula principal de 1 a 8 μm y un área superficial específica BET de 0,5 a 15 m^2/g .

- 55 12. Batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende una sustancia activa de electrodo positivo que está formada en parte o completamente por las partículas de litio manganeso que se definen en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

13. Electrodo positivo que comprende las partículas de manganato de litio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, un agente conductor y un aglutinante.

- 60 14. Uso de las partículas de manganato de litio de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 como sustancia de electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso.

FIG. 1

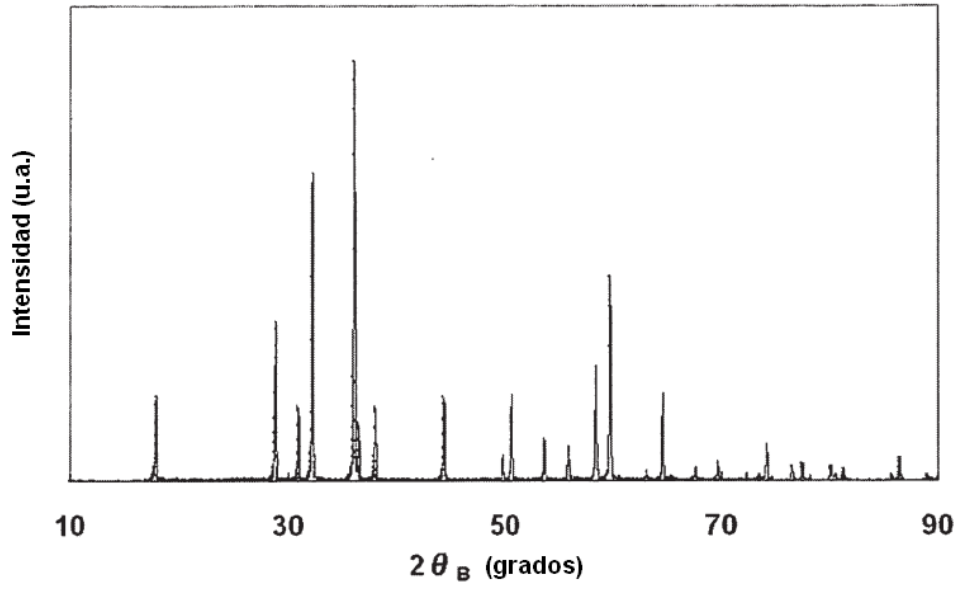


FIG. 2

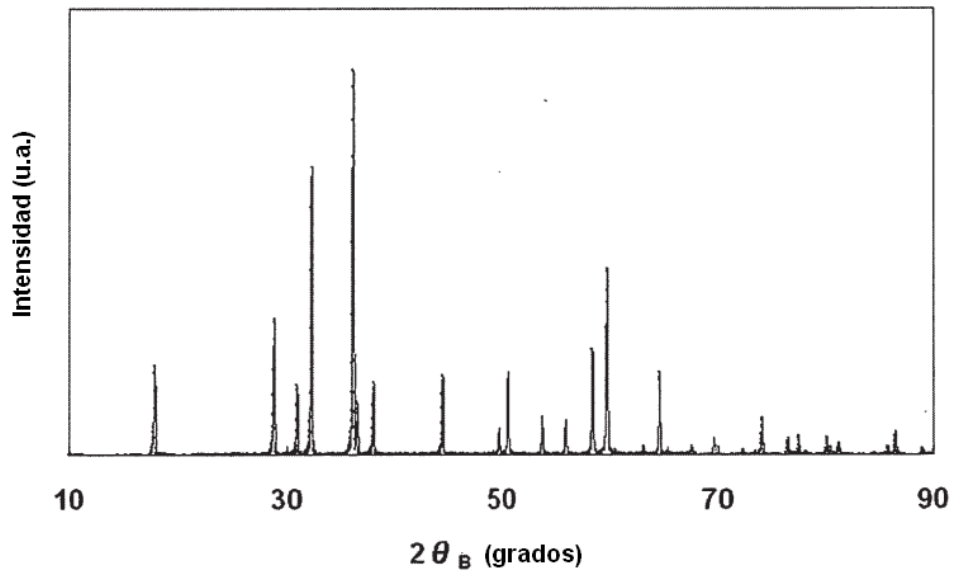


FIG. 3

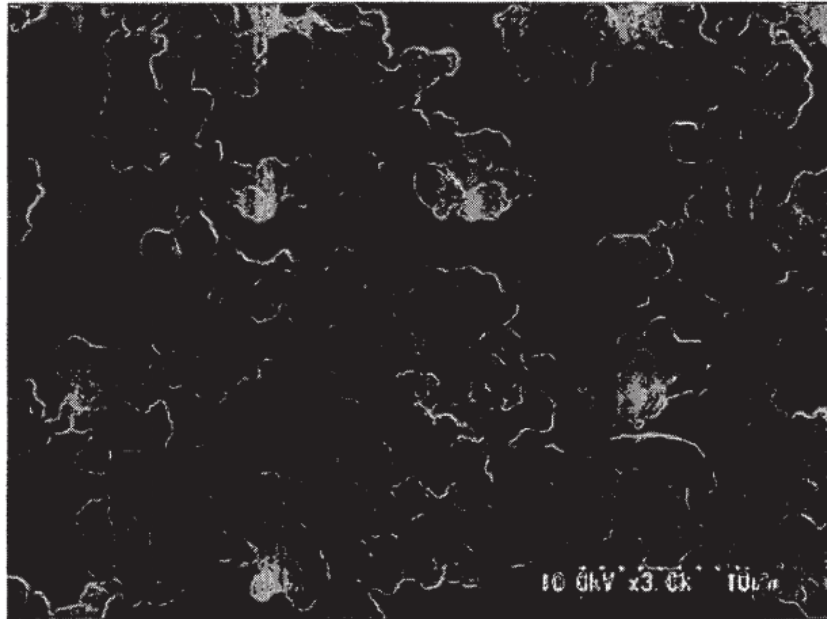


FIG. 4



FIG. 5



FIG. 6

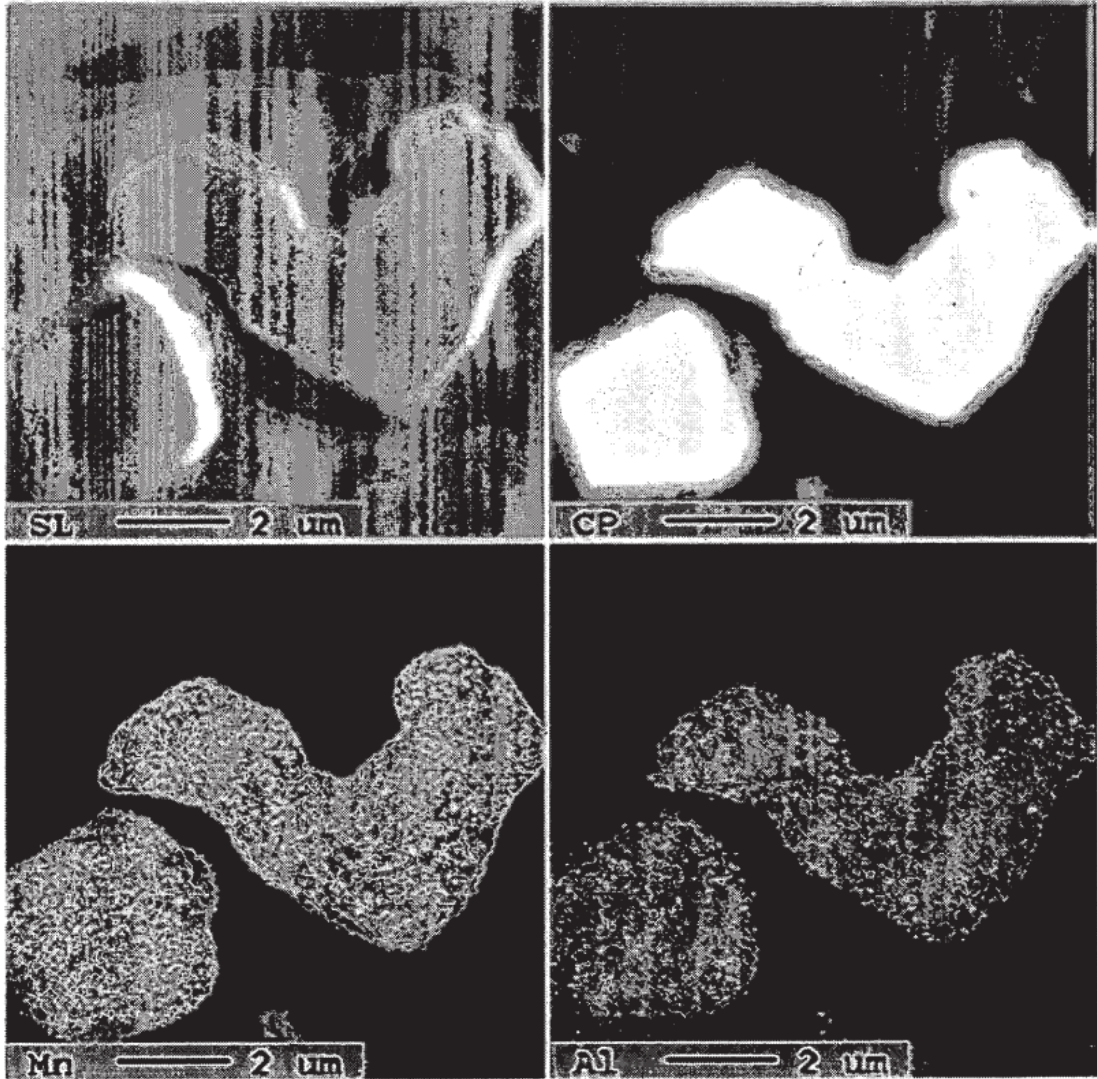


FIG. 7

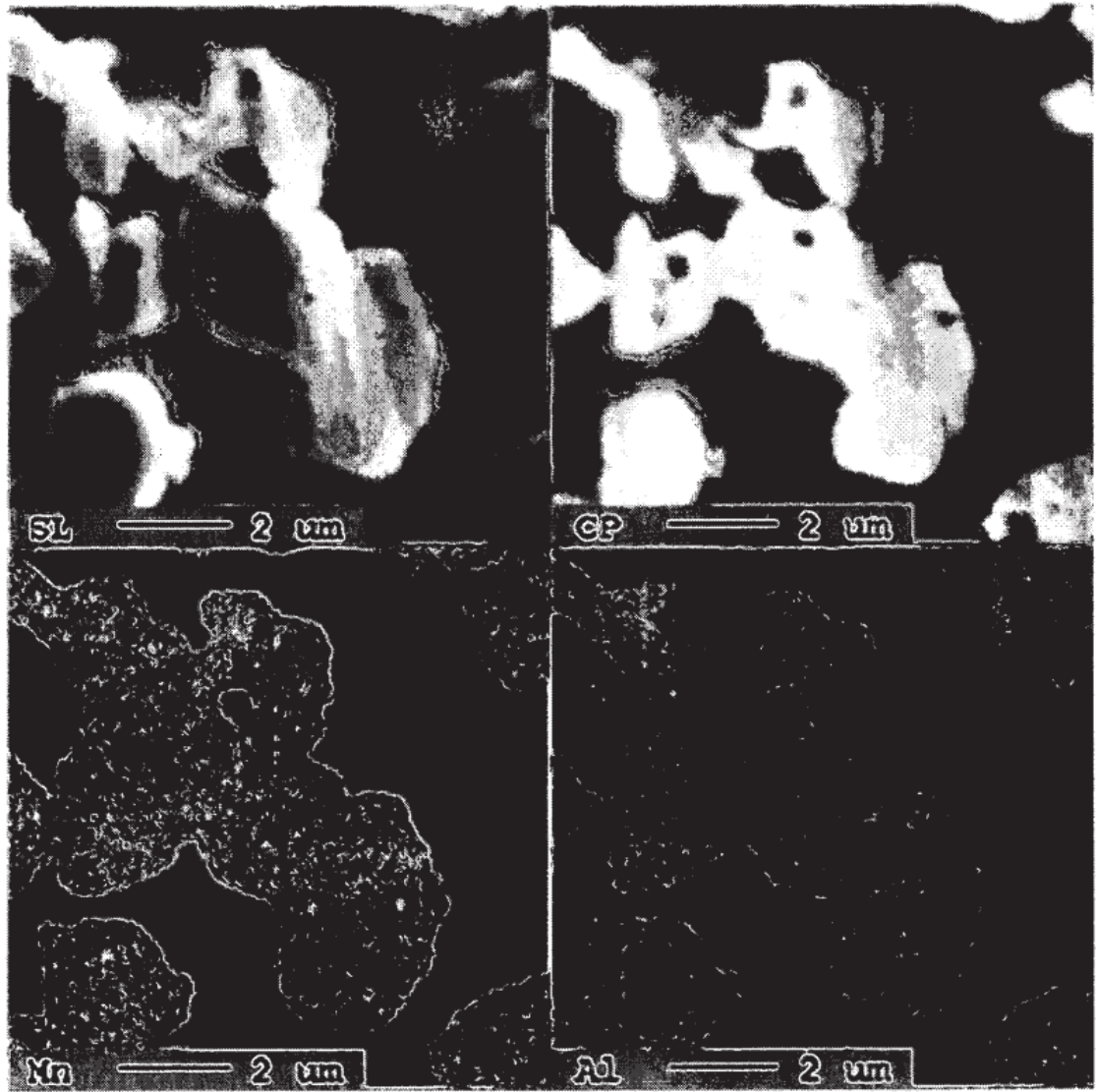


FIG. 8

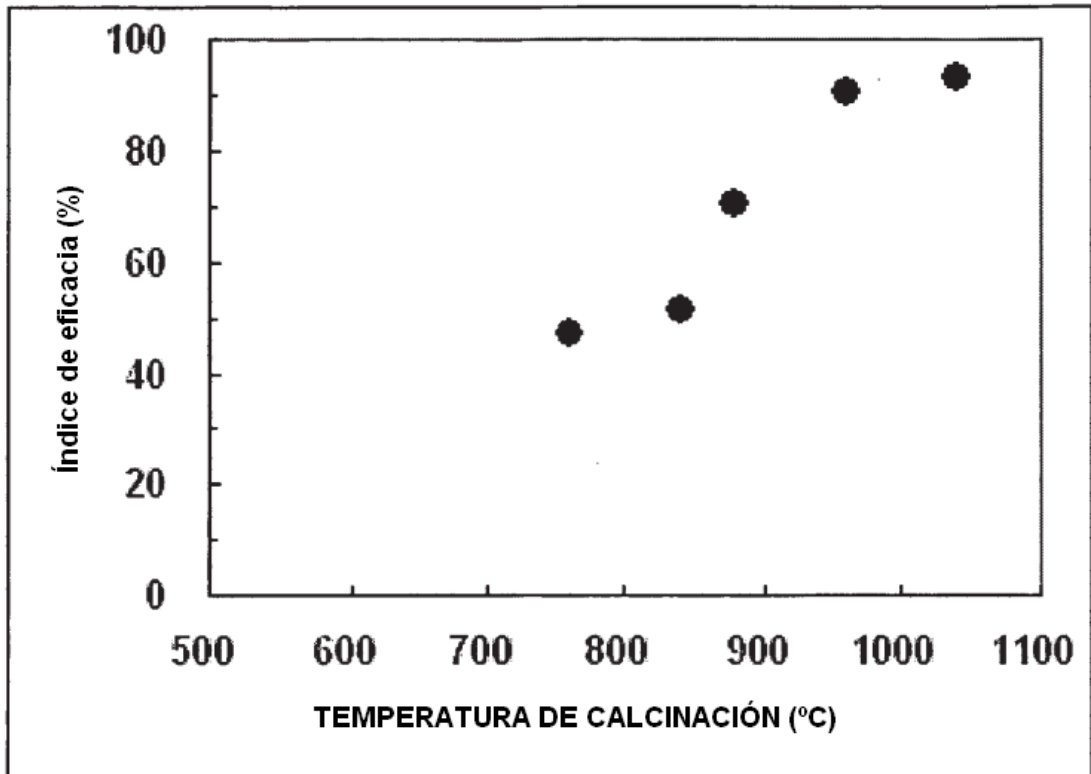


FIG. 9

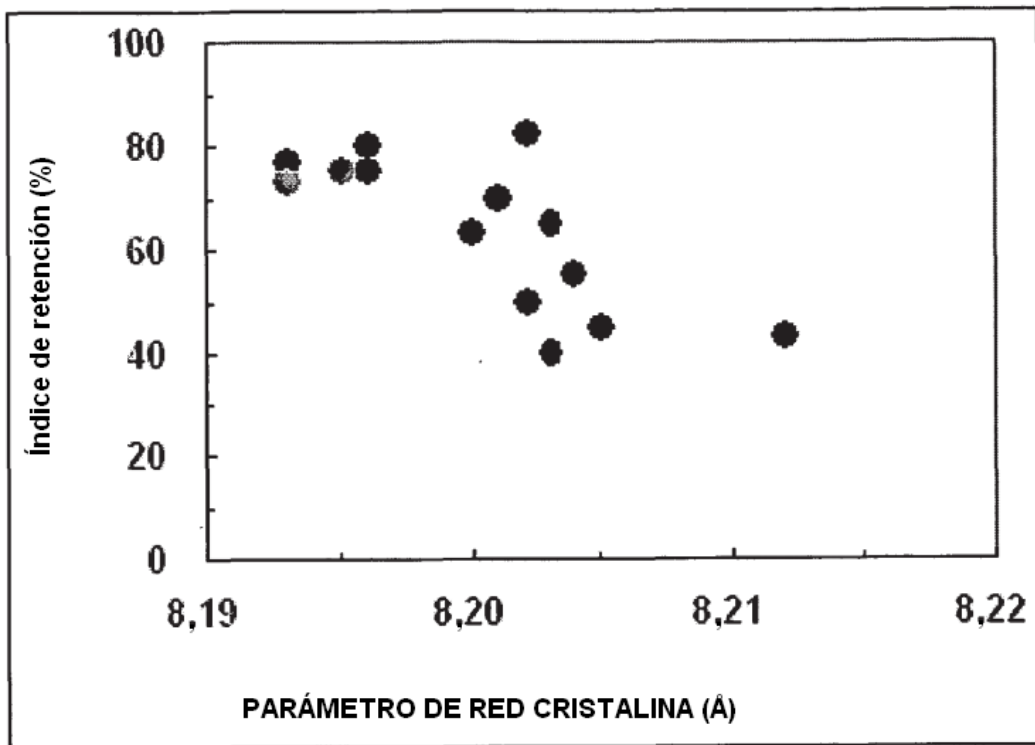


FIG. 10

