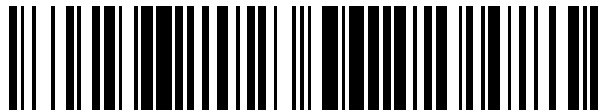


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 661 935**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.04.2012 PCT/JP2012/060058**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.10.2012 WO12141258**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2012 E 12770752 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2698351**

54 Título: **Polvo de partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni y proceso para la producción del mismo y batería secundaria de electrolito no acuoso**

30 Prioridad:

14.04.2011 JP 2011089788

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

04.04.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**IMAHASHI, TAIKI;
WATANABE, HIROYASU;
KIKUYA, KAZUHIKO y
SADAMURA, HIDEAKI**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 661 935 T3

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

DESCRIPCIÓN

Polvo de partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni y proceso para la producción del mismo y batería secundaria de electrolito no acuoso

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni capaces de reducir una cantidad de gases generados a partir de las mismas y que presentan buenas características del ciclo cuando se usan como sustancia activa del electrodo positivo para baterías secundarias de electrolito no acuoso.

10

Antecedentes de la técnica

Con el reciente desarrollo rápido de dispositivos electrónicos portátiles e inalámbricos, como dispositivos audiovisuales (AV) y 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 alimentación para alimentar estos dispositivos electrónicos. Además, considerando los entornos globales, se han desarrollado y puesto en práctica recientemente los coches eléctricos y los automóviles híbridos, de modo que existe una demanda creciente de baterías secundarias de iones de litio para aplicaciones de gran tamaño que tengan una excelente propiedad de almacenamiento. En estas circunstancias, han sobresalido baterías secundarias de iones de litio que tienen ventajas tales como grandes capacidades de carga/descarga y una buena propiedad de almacenamiento.

15

20

Hasta ahora, como sustancias activas de electrodo positivo (cátodo) útiles para baterías secundarias de iones de litio de tipo de alta energía que presentan un voltaje de grado 4 V, se conocen generalmente LiMn_2O_4 que tiene una estructura de espinela, LiMnO_2 que tiene una estructura de capa en zigzag, LiCoO_2 y LiNiO_2 que tienen una estructura de sal de roca de capa, o similar. Entre las baterías secundarias que usan estas sustancias activas, las baterías secundarias de iones de litio que utilizan LiNiO_2 han sobresalido debido a las grandes capacidades de carga/descarga de las mismas. Sin embargo, los materiales tienden a deteriorarse en cuanto a la estabilidad térmica y la durabilidad del ciclo de carga/descarga durante la carga, y por lo tanto se requiere que mejoren adicionalmente sus propiedades.

25

30

Específicamente, cuando se liberan iones de litio del LiNiO_2 , la estructura cristalina del LiNiO_2 sufre distorsión Jahn-Teller, ya que el Ni^{3+} se convierte en Ni^{4+} . Cuando la cantidad de Li liberado llega a 0,45, la estructura cristalina de dicha región liberada de litio del LiNiO_2 se transforma del sistema hexagonal al sistema monoclinico y una liberación adicional de litio del mismo provoca la transformación de la estructura cristalina del sistema monoclinico al sistema hexagonal. Por lo tanto, cuando se repite la reacción de carga/descarga, la estructura cristalina del LiNiO_2 tiende a volverse inestable, por lo que la batería secundaria resultante tiende a presentar malas características del ciclo o la aparición de reacciones no deseadas entre el LiNiO_2 y una solución de electrolito debido a la liberación de oxígeno a partir de la misma, lo que da como resultado el deterioro de la estabilidad térmica y la propiedad de almacenamiento de la batería resultante. Para resolver estos problemas, se han realizado estudios sobre materiales formados mediante la adición de Co y Al a una parte de Ni del LiNiO_2 . Sin embargo, estos materiales aún no han podido resolver los problemas descritos anteriormente. Por lo tanto, todavía se ha requerido proporcionar un óxido compuesto de Li-Ni que tenga una estructura cristalina más estabilizada.

35

40

Uno de los factores que causa el deterioro de las características de las sustancias activas del electrodo positivo reside en que es probable que el litio excedente esté presente en la superficie de las partículas tras la síntesis de las mismas. Una gran cantidad del litio sobrante presente en la superficie de las partículas tiende a provocar una gelificación indeseable de un material de electrodo cuando se forma un electrodo a partir del mismo. Además, si el litio sobrante se somete a carbonatación, tiende a causar indeseablemente la generación de un gas de dióxido de carbono debido a las reacciones dentro de la célula cuando se almacena en condiciones de alta temperatura. Para obtener el óxido compuesto de Li-Ni que comprende una menor cantidad de los componentes de litio sobrantes, es necesario eliminar el exceso de litio sometiendo el óxido compuesto de Li-Ni a un tratamiento de lavado con agua. Sin embargo, dado que el valor de pH de la solución de lavado tiende a incrementarse con el tratamiento de lavado con agua, si algún metal anfótero tal como Al está presente en forma de una solución sólida en el óxido compuesto de Li-Ni, el metal anfótero tiende a ser eluido de la misma. Por otro lado, cuando el contenido del metal anfótero en el óxido compuesto de Li-Ni es excesivamente pequeño, el material del electrodo resultante tiende a deteriorarse en las características de la batería, tales como las características del ciclo.

45

50

55

Más específicamente, se ha requerido proporcionar óxido compuesto de Li-Ni como sustancia activa del electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso que es capaz de comprender una menor cantidad de litio sobrante y presentar buenas características del ciclo.

60

Hasta ahora, para mejorar las características de la batería secundaria, se conocen diversas técnicas para mejorar las características del ciclo, una propiedad de almacenamiento y una estabilidad térmica de las mismas (Documentos de Patente 1 a 13).

65

Lista de citas**Bibliografía de patentes**

- 5 Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta pública (KOKAI) N.º 9-231963
 Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta pública (KOKAI) N.º 10-162830
 Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta pública (KOKAI) N.º 2005-310744
 Documento de patente 4: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta pública (KOKAI) N.º 2005-322616
 Documento de patente 5: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta pública (KOKAI) N.º 2005-340056
 10 Documento de patente 6: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta pública (KOKAI) N.º 2006-36545
 Documento de patente 7: Folleto PCT WO 2006/123572
 Documento de patente 8: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta pública (KOKAI) N.º 2007-273106
 Documento de patente 9: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta pública (KOKAI) N.º 2008-123815
 Documento de patente 10: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta pública (KOKAI) N.º 2008-166269
 15 Documento de patente 11: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta pública (KOKAI) N.º 2008-251532
 Documento de patente 12: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta pública (KOKAI) N.º 2009-137834
 Documento de patente 13: Solicitud de patente japonesa abierta a consulta pública (KOKAI) N.º 2009-230863

Sumario de la invención

20

Problema a resolver por la invención

25 En la actualidad, existe una gran necesidad de proporcionar el óxido compuesto de Li-Ni como sustancia activa del electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso que es capaz de satisfacer diversas características descritas anteriormente. Sin embargo, hasta ahora no se ha obtenido el óxido compuesto de Li-Ni capaz de satisfacer completamente estos requisitos.

30 Es decir, en los Documentos de patente 1, 2 y 8, se describe que el óxido compuesto de Li-Ni se lava con agua o un disolvente orgánico para eliminar las impurezas que incluyen el litio excedente del mismo, de modo que es posible mejorar las características del ciclo o una propiedad de almacenamiento del mismo. Sin embargo, en estos Documentos de patente, no hay descripciones con respecto a la cantidad de un metal anfótero presente en el mismo y un gradiente de una concentración del mismo. Por lo tanto, no se considera que las características del ciclo del óxido compuesto de Li-Ni puedan mejorarse solo mediante estas técnicas en un grado suficiente.

35 Además, en los Documentos de patente 3, 4, 5, 6 y 7, se describe que al menos un elemento seleccionado de diversos elementos metálicos está unido a una superficie de una sustancia activa del electrodo positivo o la cantidad del elemento metálico utilizado para tratar la superficie de la sustancia activa del electrodo positivo se aumenta para formar una capa de revestimiento sobre la misma, mejorando de ese modo las características del ciclo, ofreciendo un alto rendimiento y una reducción de las características internas. Sin embargo, dado que la capa de revestimiento está formada de un material diferente de la sustancia activa del electrodo positivo, las técnicas descritas en estos
 40 Documentos de patente son diferentes de la presente invención en las cuales se mantiene un contenido adecuado del metal anfótero en el óxido compuesto de Li-Ni controlando un valor de pH de una suspensión durante el tratamiento de lavado con agua, lo que permite que se produzca un gradiente de una concentración del metal anfótero en las respectivas partículas de óxido de Li-Ni, de modo que se forma una capa de revestimiento que tiene
 45 una alta concentración de metal anfótero en una superficie de las partículas respectivas.

Además, en el Documento de patente 9, se describe que la sustancia activa del electrodo positivo se somete a un tratamiento de recocido para reducir la cantidad de álcalis que quedan en el mismo. Sin embargo, el Documento de
 50 patente 9 no mejora las características del ciclo de la sustancia activa del electrodo positivo en un grado suficiente mejorando solamente la estructura cristalina de una superficie del mismo mediante el tratamiento de recocido únicamente.

Además, en el Documento de patente 10, se describe que un precursor de óxido de un compuesto de Li-Ni se recubre superficialmente con aluminato de sodio para conseguir una alta capacidad, una propiedad de relleno y una
 55 propiedad de almacenamiento del óxido compuesto de Li-Ni resultante. Sin embargo, no hay descripciones concernientes a un gradiente de una concentración de Al en el óxido compuesto de Li-Ni producido mezclando un compuesto de litio con el precursor y calcinando la mezcla obtenida. Por lo tanto, la técnica descrita en el Documento de patente 10 no mejora las características del ciclo del óxido compuesto de Li-Ni en un grado
 60 suficiente.

Además, en los Documentos de patente 11 y 12, se describe que el óxido compuesto de Li-Ni que tiene una composición diferente y el óxido compuesto de Li-Mn se depositan o adhieren sobre la superficie del óxido compuesto de Li-Ni, o las cantidades de estos materiales depositadas o adheridos sobre la superficie del óxido compuesto de Li-Ni se incrementan para formar una capa de revestimiento sobre el mismo, mejorando de ese modo
 65 su estabilidad térmica. Sin embargo, los Documentos de patente 11 y 12 no mejoran las características del ciclo del óxido compuesto de Li-Ni solo formando la capa de revestimiento sobre el mismo.

También, en el Documento de patente 13, se describe que el óxido compuesto de Li-Ni se neutraliza con una solución acuosa ácida que tiene un valor de pH de 3,0 a 6,0, y el producto neutralizado obtenido se elimina mediante tratamiento de lavado con agua, evitando la corrosión o el desprendimiento de un colector de corriente y mejora las características del ciclo del óxido compuesto de Li-Ni. Sin embargo, no hay descripciones concernientes a una cantidad y un gradiente de concentración del metal anfótero presente en el óxido compuesto de Li-Ni. Por lo tanto, la técnica descrita en el Documento de patente 13 no mejora las características del ciclo del óxido compuesto de Li-Ni en sí mismo.

Por lo tanto, se requiere proporcionar óxido compuesto de Li-Ni como sustancia activa del electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso que sea capaz de presentar buenas características del ciclo y reducir una cantidad de gases generados a partir de la carga en condiciones de altas temperaturas.

En consecuencia, un objeto de la presente invención es proporcionar partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni capaces de reducir una cantidad de gases generados a partir de la carga en condiciones de alta temperatura y presentar buenas características del ciclo cuando se usa como sustancia activa del electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso.

Medios para resolver el problema

El objeto o tarea técnica anterior se puede lograr mediante los siguientes aspectos de la presente invención.

Es decir, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición representada por la fórmula:



(en la que $0,9 \leq x \leq 1,1$; $0,05 \leq y \leq 0,25$; $0 \leq w \leq 0,25$; $0 < z \leq 0,15$; $0 \leq v \leq 0,03$; Ma es al menos un metal anfótero seleccionado del grupo que consiste en Al, Zn y Sn; y Mb es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Bi, Sb, Zr, B y Mg),

en las cuales las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tienen un área superficial específica BET de 0,05 a 0,8 m²/g; una relación atómica (Ma/Ni) entre una concentración del metal anfótero y una concentración de Ni en una superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que es de 2 a 6; la concentración del metal anfótero en la superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es mayor que una concentración del metal anfótero en una posición separada de 50 nm desde la superficie más externa hacia un centro de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni, y en las que la concentración del metal anfótero en la superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es de 5 a 60 % atómico basado en una concentración total de Ni, Co, Mn, el metal anfótero (Ma), Mb y oxígeno.

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni como se describe anteriormente, en donde las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tienen un diámetro medio de partícula secundaria de 1 a 30 μm.

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni como se describe anteriormente, en las que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tienen un contenido de hidróxido de litio de no más de 0,25 % en peso, y un contenido de carbonato de litio de no más de 0,20 % en peso.

Además, de acuerdo con la presente invención, se proporcionan partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni como se describió anteriormente, en las que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tienen un contenido de azufre de no más de 100 ppm y un contenido de sodio de no más de 100 ppm.

Preferiblemente, las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de la invención tienen un diámetro medio de partícula primaria de 0,1 a 4 μm.

También se prefiere que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de la invención tengan un área superficial específica BET de 0,05 a 0,8 m²/g.

Se prefiere además que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de la invención tengan un contenido de sodio de no más de 100 ppm.

Además, se proporciona un proceso para producir las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de la invención que comprende:

una etapa de lavado con agua para ajustar un valor de pH de una suspensión preparada dispersando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni en agua a 5,0 a 11,0 agitando; y

una etapa de tratamiento térmico de recocido de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas sometiendo sucesivamente las partículas obtenidas después de la etapa de lavado con agua a filtración, enjuague y secado, en un intervalo de temperatura de 450 a 850 °C en una atmósfera que contiene oxígeno que tiene una concentración de gas dióxido de carbono de no más de 100 ppm.

5 Preferiblemente, en el proceso de la invención, las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a tratar por el proceso tienen una relación molar de $Li/(Ni + Co + Mn + Ma + Mb)$ de 1,00 a 1,10, en las que Ma se selecciona de Al, Zn y Sn y Mb se selecciona de Bi, Sb, Zr, B y Mg.

10 Se prefiere adicionalmente en el proceso de la invención que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a tratar por el proceso tengan una relación molar de $Ma/(Ni + Co + Mn + Ma + Mb)$ de 0,03 a 0,1, en las que Ma se selecciona de Al, Zn y Sn y Mb se selecciona de Bi, Sb, Zr, B y Mg.

15 Además, se proporciona una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo que comprende una sustancia activa del electrodo positivo formada a partir de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de la invención.

También se proporciona el uso de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de la invención como sustancia activa del electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso.

20 **Efecto de la invención**

Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención están provistas sobre una superficie de la misma con una capa de revestimiento uniforme fina que tiene una alta concentración de metal anfótero, y por lo tanto la batería secundaria resultante puede evitar la generación de gases debido a la descomposición de una solución electrolítica al cargarse y descargarse en condiciones de alta temperatura, y puede presentar buenas características del ciclo.

30 Además, las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención tienen un contenido menor de impurezas tales como un carbonato y un hidróxido de litio sobrante o similar, y por lo tanto se puede evitar que la batería secundaria resultante genere gases debido a la descomposición de una solución electrolítica durante la carga y descarga en condiciones de alta temperatura, y puede presentar buenas características del ciclo.

35 Por consiguiente, las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención se pueden usar adecuadamente como una sustancia activa del electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso.

Breve descripción de los dibujos

40 La FIG. 1 es una imagen micrográfica de una sección de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas en el Ejemplo 1 según se observa por STEM-EDX.

La FIG. 2 es un gráfico que muestra los resultados de la medición de las concentraciones de metal de Ni, Co y Al en una sección de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas en el Ejemplo 1 según se observa por STEM-EDX, en la cual se midieron las concentraciones de metales en una región desde una superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni hacia una posición separada de 50 nm desde la superficie más externa hacia un centro de la misma.

La FIG. 3 es una imagen micrográfica de una sección de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas en el Ejemplo comparativo 2 según se observa por STEM-EDX.

50 La FIG. 4 es un gráfico que muestra los resultados de la medición de concentraciones de metal de Ni, Co y Al en una sección de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas en el Ejemplo comparativo 2 según se observa por STEM-EDX, en la cual se midieron las concentraciones de metales en una región desde una superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni hacia una posición separada de 50 nm desde la superficie más externa hacia un centro de la misma.

55 **Realización preferida para llevar a cabo la invención**

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

60 En primer lugar, se describen las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención.

Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención tienen una composición representada por la fórmula:

65 $Li_x(Ni_{1-y-w-z-v}Co_yMn_wMa_zMb_v)O_2$

(en la que $0,9 \leq x \leq 1,1$; $0,05 \leq y \leq 0,25$; $0 \leq w \leq 0,25$; $0 < z \leq 0,15$; $0 \leq v \leq 0,03$; Ma es al menos un metal anfótero seleccionado del grupo que consiste en Al, Zn y Sn; y Mb es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Bi, Sb, Zr, B y Mg).

- 5 Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tienen preferiblemente una composición de la fórmula anterior en la cual $0,95 \leq x \leq 1,10$; $0,07 \leq y \leq 0,23$; $0 \leq w \leq 0,23$; $0,01 \leq z \leq 0,13$; $0 \leq v \leq 0,025$ y más preferiblemente una composición de la fórmula anterior en la cual $0,98 \leq x \leq 1,05$; $0,08 \leq y \leq 0,20$; $0 \leq w \leq 0,20$; $0,03 \leq z \leq 0,10$; $0 \leq v \leq 0,02$,
- 10 En las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención, una relación atómica (Ma/Ni) entre una concentración del metal anfótero y una concentración de Ni en una superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es de 2 a 6, y la concentración del metal anfótero en la superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es mayor que una concentración del metal anfótero en una posición separada de 50 nm desde la superficie más externa hacia un
- 15 centro de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni. Con la provisión de una capa que tiene una alta concentración de metal anfótero en la superficie más externa de las partículas respectivas, es posible suprimir la generación de gases desde las partículas. Cuando la relación atómica (Ma/Ni) entre una concentración del metal anfótero y una concentración de Ni en la superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es menor que 2, puede ser difícil alcanzar los efectos de la presente invención indicados
- 20 anteriormente en un grado suficiente. Cuando la relación atómica (Ma/Ni) es mayor que 6, la batería secundaria obtenida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tiende a deteriorarse en la capacidad de descarga. La relación atómica (Ma/Ni) entre una concentración del metal anfótero y una concentración de Ni en la superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es preferiblemente de 2 a 5,5, y más preferiblemente de 2,3 a 5,0. Por otro lado, la concentración del metal anfótero en la superficie más
- 25 externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni, la concentración del metal anfótero en una posición separada de 50 nm desde la superficie más externa hacia un centro de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni y la relación atómica (Ma/Ni) entre una concentración del metal anfótero y una concentración de Ni en la superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni, puede determinarse, por ejemplo, mediante análisis STEM-EDX usando un microscopio electrónico de tipo campo de emisión como se describe en los ejemplos a continuación. Además, la superficie más externa de las respectivas
- 30 partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni como se describe en la presente invención significa una superficie de las partículas primarias presentes en una superficie más externa de partículas (partículas secundarias) reconocidas en una imagen STEM.
- 35 La concentración del metal anfótero sobre la superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención es de 5 a 60 % atómico basado en una concentración total de Ni, Co, Mn, el metal anfótero (Ma), Mb y oxígeno. Cuando la concentración del metal anfótero en la superficie más externa de las partículas respectivas es menor que 5 % atómico, puede ser difícil alcanzar los efectos de la presente invención indicados anteriormente en un grado suficiente. Cuando la concentración del metal anfótero en la
- 40 superficie más externa de las partículas respectivas es más de 60 % atómico, la batería secundaria obtenida usando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tiende a deteriorarse en la capacidad de descarga. La concentración del metal anfótero en la superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es más preferiblemente de 15 a 55 % atómico.
- 45 El diámetro medio de partícula primaria de las partículas primarias que constituyen las partículas secundarias de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención es preferiblemente de 0,1 a 4 μm . Cuando el diámetro medio de partícula primaria de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni se encuentra dentro del intervalo especificado anteriormente, la batería secundaria de electrolito no acuoso resultante puede presentar buenas características de carga/descarga en condiciones de alta temperatura con una menor
- 50 cantidad de gases generados. Cuando el diámetro medio de partícula primaria de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es más de 4 μm , la batería secundaria producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tiende a deteriorarse en la capacidad de descarga inicial debido a una alta resistencia a la difusión de los iones de litio. Cuando el diámetro medio de partícula primaria de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es menor de 0,1 μm , tienden a producirse partículas primarias pequeñas si las partículas se rompen por compresión tras la producción de un electrodo, de modo que la reacción entre las partículas y una solución de electrolito tiende a volverse violenta en el límite entre las partículas. El diámetro medio de partícula
- 55 primaria de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es más preferiblemente de 1 a 3 μm .
- 60 El diámetro medio de partícula secundaria (D50) de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención es preferiblemente de 1,0 a 30 μm . Cuando el diámetro medio de partícula secundaria (D50) de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es inferior a 1,0 μm , las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tienden a deteriorarse en la densidad de empaquetamiento y sufren un aumento en la reactividad con una solución de electrolito. Cuando el diámetro medio de partícula secundaria (D50) de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es más de 30 μm , puede ser difícil producir industrialmente tales partículas. El
- 65 diámetro medio de partícula secundaria (D50) de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es preferiblemente de 3,0 a 28,0 μm .

- 5 El área superficial específica BET de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención es de 0,05 a 0,8 m²/g. Cuando el área superficial específica BET de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es inferior a 0,05 m²/g, la batería secundaria producida usando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tiende a deteriorarse en las características del ciclo. Cuando el área superficial específica BET de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es más de 0,8 m²/g, la batería secundaria producida usando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tiende a deteriorarse en la propiedad de almacenamiento. El área superficial específica BET de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es preferiblemente de 0,06 a 0,7 m²/g.
- 10 El contenido de hidróxido de litio en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención es preferiblemente no más de 0,25 % en peso, y el contenido de carbonato de litio en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención preferiblemente no es más de 0,20 % en peso. Cuando el contenido de hidróxido de litio y carbonato de litio en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni se encuentra dentro de los intervalos especificados anteriormente, la batería secundaria producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni puede presentar buenas características de carga/descarga en condiciones de alta temperatura con una menor cantidad de gases generados. Cuando el contenido de hidróxido de litio de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es más de 0,25 % en peso y el contenido de carbonato de litio de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es más de 0,20 % en peso, la batería secundaria resultante tiende a sufrir descomposición acelerada de una solución de electrolito por el álcali al cargarse y descargarse en condiciones de alta temperatura, de modo que tiende a provocarse una generación intensa de gases a partir de la misma. El contenido de hidróxido de litio en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es más preferiblemente no más de 0,20 % en peso, y el contenido de carbonato de litio en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es más preferiblemente no más de 0,15 % en peso, y los contenidos de hidróxido de litio y carbonato de litio en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni son preferiblemente tan pequeñas como sea posible.
- 25 El contenido de azufre de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención es preferiblemente no más de 100 ppm. Cuando el contenido de azufre de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es más de 100 ppm, la batería secundaria producida usando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tiende a deteriorarse en la propiedad de almacenamiento. El contenido de azufre de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es más preferiblemente no más de 50 ppm.
- 30 El contenido de sodio de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención es preferiblemente no más de 100 ppm. Cuando el contenido de sodio de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es más de 100 ppm, la batería secundaria producida usando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tiende a deteriorarse en la propiedad de almacenamiento. El contenido de sodio de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es más preferiblemente no más de 50 ppm.
- 35 Las partículas secundarias de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención tienen preferiblemente una forma de partícula esférica con menos porciones de ángulo agudo.
- 40 A continuación, se describe el proceso para producir las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención.
- 45 Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención pueden producirse llevando a cabo una etapa de lavado con agua para ajustar a un valor de pH de una suspensión preparada dispersando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni previamente preparadas en agua de 5,0 a 11,0 con agitación; y una etapa de tratamiento térmico de recocido de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas sometiendo sucesivamente las partículas obtenidas después de la etapa de lavado con agua a filtración, enjuague y secado, en un intervalo de temperatura de 450 a 850 °C en una atmósfera que contiene oxígeno que tiene una concentración de gas dióxido de carbono de no más de 100 ppm.
- 50 Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a tratar mediante el proceso de la presente invención se pueden obtener por cualquier método ordinario, por ejemplo, el método de mezclar un compuesto de litio, un compuesto de níquel, un compuesto de cobalto, un compuesto de manganeso, un compuesto Ma (en el que Ma es Al, Zn o Sn) y un compuesto Mb (en el que Mb es Bi, Sb, Zr, B o Mg) y sometiendo la mezcla resultante a tratamiento térmico; el método de preparar previamente un compuesto de material compuesto que comprende níquel, cobalto, manganeso, Ma y Mb y después mezclar el compuesto de material compuesto con un compuesto de litio, seguido de someter la mezcla resultante a tratamiento térmico; el método de mezclar un compuesto de litio, un compuesto de níquel, un compuesto de cobalto, un compuesto de manganeso, un compuesto Ma y un compuesto Mb en una solución del mismo y someter la mezcla resultante a tratamiento térmico, o similares.
- 55 Por otro lado, la relación molar de Li/(Ni + Co + Mn + Ma + Mb) en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a tratar es preferiblemente de 1,00 a 1,10. Cuando la relación molar de Li/(Ni + Co + Mn + Ma + Mb) es inferior a 1,00, la reacción entre los elementos respectivos tiende a ser insuficiente, de modo que las partículas resultantes tienden a deteriorarse en su capacidad. Cuando la relación molar de Li/(Ni + Co + Mn + Ma + Mb) es superior a 1,10, una cantidad excesiva de componentes de litio tiende a estar indeseablemente presente en las partículas
- 60
- 65

respectivas. La relación molar de $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Ma} + \text{Mb})$ en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a tratar es más preferiblemente de 1,02 a 1,08.

Además, la relación molar de $\text{Ma}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Ma} + \text{Mb})$ en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a tratar es preferiblemente de 0,03 a 0,1. Cuando la relación molar de $\text{Ma}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Ma} + \text{Mb})$ es inferior a 0,03, las partículas resultantes tienden a deteriorarse considerablemente en las características del ciclo. Cuando la relación molar de $\text{Ma}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Ma} + \text{Mb})$ es más de 0,1, las partículas resultantes tienden a deteriorarse en su capacidad. La relación molar de $\text{Ma}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Ma} + \text{Mb})$ en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a tratar es más preferiblemente de 0,035 a 0,05.

En la presente invención, las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a tratar se someten preferiblemente a desagregación antes de llevar a cabo la etapa de lavado con agua.

En la presente invención, con el tratamiento de lavado con agua anterior, es posible eliminar las cantidades sobrantes de hidróxido de litio y carbonato de litio que permanecen en la mezcla de reacción después de la reacción de calcinación de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a tratar. Además, controlando el valor de pH de una suspensión en la etapa de lavado con agua, es posible suprimir la reducción en el contenido del metal anfótero en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni.

En la presente invención, se prefiere que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a tratar se suspendan en agua pura utilizada en una cantidad de cuatro a seis veces la cantidad de las partículas antes de someterse al tratamiento de lavado con agua. Cuando la cantidad de agua pura utilizada para suspender las partículas es menos de cuatro veces la cantidad de las partículas, puede ser difícil controlar bien el valor de pH de la suspensión resultante debido a un valor de pH excesivamente alto de la misma. Cuando la cantidad de agua pura utilizada es más de seis veces la cantidad de partículas, el litio tiende a eluirse de las partículas, de modo que la batería secundaria producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni resultantes tiende a deteriorarse en su capacidad.

En particular, en la presente invención, se prefiere que después de que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que se van a tratar se suspendan en agua pura en el tratamiento de lavado con agua y la suspensión obtenida se deje reposar hasta que el aumento del valor de pH de la suspensión se vuelve moderado, se controla el valor de pH de la suspensión. Con tal control del valor de pH de la suspensión, es posible suprimir la elución excesiva del metal anfótero de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni, y aumentar la concentración de metal anfótero en la superficie más externa de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni. Más específicamente, cuando se dispersan las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni en agua en el tratamiento de lavado con agua y se controla el valor de pH de la suspensión resultante, es posible depositar el metal anfótero eluido sobre la superficie de las partículas y así permitir que se forme una capa uniforme fina que tiene una alta concentración de metal anfótero en la superficie de las partículas mientras se mantiene un contenido de metal anfótero adecuado en las partículas. Por lo tanto, en la presente invención, para satisfacer la relación atómica (Ma/Ni) entre la concentración del metal anfótero y la concentración de Ni en una superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni, así como la relación entre la concentración del metal anfótero en la superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni y la concentración del metal anfótero en una posición separada de 50 nm desde la superficie más externa hacia un centro de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni, por ejemplo, se puede controlar el valor de pH.

En la presente invención, el valor de pH de la suspensión se controla preferiblemente a 5,0 a 11,0 en el tratamiento de lavado con agua. Cuando el valor de pH de la suspensión está fuera del intervalo especificado anteriormente, el metal anfótero tiende a permanecer eluido, de modo que el contenido del metal anfótero en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tiende a reducirse. En particular, se prefiere que el valor de pH de la suspensión se mantenga en el valor predeterminado adecuado.

En la presente invención, el tiempo de tratamiento para controlar el valor de pH de la suspensión es preferiblemente de 5 a 30 minutos. Cuando el tiempo de tratamiento para controlar el valor de pH de la suspensión es menor de 5 min, puede ser difícil eliminar suficientemente el exceso de litio de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni. Cuando el tiempo de tratamiento para controlar el valor de pH de la suspensión es mayor de 30 min, una gran cantidad de litio presente en las partículas tiende a eluirse de las mismas, de modo que la batería secundaria producida usando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas tiende a deteriorarse en su capacidad.

Con el fin de controlar el valor de pH de la suspensión, se usa preferiblemente una solución acuosa ácida de ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, etc. Entre estas soluciones acuosas ácidas, se prefiere desde el punto de vista de una buena productividad industrial una solución acuosa de ácido sulfúrico aunque no particularmente está limitada a la misma. La concentración de la solución acuosa de ácido sulfúrico es preferiblemente de 1/100 N a 1/10 N. Cuando la concentración de la solución acuosa de ácido sulfúrico es menor de 1/100 N, tiende a aumentar mucho el tiempo de control del valor de pH de la suspensión, de modo que la cantidad de solución acuosa ácida requerida para llevar a cabo el tratamiento tiende a aumentar indeseablemente. Cuando la concentración de la solución acuosa de ácido sulfúrico es más de 1/10 N, la cantidad de Li eluido de los cristales al

eliminar la cantidad excedente de litio tiende a aumentar, de modo que la estructura cristalina tiende a romperse.

Además, antes de controlar el valor de pH de la suspensión, se puede añadir una solución ácida o alcalina que comprende iones Ma. Al añadir la solución que comprende los iones Ma antes de controlar el valor de pH de la suspensión, la concentración de iones Ma sobre la superficie de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni puede controlarse fácilmente. Como la solución ácida que comprende iones Ma, se usan preferiblemente aquellas soluciones acuosas ácidas que comprenden ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, etc. Entre estas soluciones acuosas ácidas, en vista de la productividad industrial, preferiblemente se prefiere utilizar una solución acuosa de ácido sulfúrico aunque no se limita particularmente a esta. La concentración de la solución acuosa de ácido sulfúrico que comprende los iones Ma es preferiblemente de 1/100 N a 1/10 N. Cuando la concentración de la solución acuosa de ácido sulfúrico es menor de 1/100 N, tiende a aumentar mucho el tiempo de control del valor de pH de la suspensión, de modo que la cantidad de la solución acuosa ácida requerida para llevar a cabo el tratamiento tiende a aumentar indeseablemente. Cuando la concentración de la solución acuosa de ácido sulfúrico es más de 1/10 N, la cantidad de Li eluido de los cristales al eliminar la cantidad excedente de litio tiende a aumentar, de modo que la estructura cristalina tiende a romperse. Como la solución alcalina que comprende iones Ma, se usa preferiblemente una solución preparada disolviendo un óxido de Ma en una solución de hidróxido de sodio. La concentración de la solución alcalina que comprende iones Ma no está particularmente limitada.

En la presente invención, el tratamiento de lavado con agua se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura del agua de 10 a 25 °C. Cuando la temperatura del agua es inferior a 10 °C, la tasa de elución del litio excedente tiende a ser excesivamente baja, de modo que el tiempo requerido para eliminar el exceso de litio en un grado suficiente tiende a aumentar. Cuando la temperatura del agua es superior a 25 °C, una gran cantidad de litio en las partículas tiende a eluirse durante un corto período de tiempo, de modo que la batería secundaria obtenida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tiende a deteriorarse en su capacidad.

Después del tratamiento de lavado con agua seguido de filtración, las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas se someten preferiblemente a un tratamiento de lavado adicional con agua pura utilizada en una cantidad de 5 a 12 veces la cantidad del óxido compuesto de Li-Ni. El tratamiento de lavado adicional se lleva a cabo para eliminar los productos de reacción entre los componentes ácidos usados para controlar el valor de pH de la suspensión y el exceso de litio.

El óxido compuesto de Li-Ni obtenido después del tratamiento de lavado adicional se seca preferiblemente en un intervalo de temperatura de 100 a 200 °C durante 5 a 20 h para eliminar en una medida suficiente el agua restante del mismo.

Además, el óxido compuesto de Li-Ni del que se ha eliminado el exceso de litio se somete preferiblemente a un tratamiento térmico a una temperatura de 450 a 850 °C. Cuando la temperatura del tratamiento térmico es inferior a 450 °C, las partículas resultantes tienden a tener un área superficial específica BET grande, de modo que tiende a aumentar la cantidad de gases generados a partir de las mismas durante el almacenamiento en condiciones de alta temperatura. En las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen la composición anterior de acuerdo con la presente invención, cuando la temperatura de tratamiento térmico es superior a 850 °C, el Ni³⁺ en las partículas tiende a reducirse a Ni²⁺, y tiende a incluirse en una fase del Li, por lo que no es posible mantener la estructura de la capa. La temperatura de tratamiento térmico es más preferiblemente de 480 a 800 °C.

El tiempo de tratamiento térmico es preferiblemente de 1 a 10 horas. Cuando el tiempo de tratamiento térmico es más corto que 1 hora, la cristalinidad de la superficie de las partículas resultantes apenas consigue mejorarse en un grado suficiente. El tiempo de tratamiento térmico de más de 10 horas tiende a ser indeseable desde el punto de vista de la productividad y los costes.

La atmósfera utilizada en el tratamiento térmico es preferiblemente una atmósfera que contiene oxígeno que tiene una concentración de gas dióxido de carbono de no más de 100 ppm. Cuando la concentración de gas dióxido de carbono de la atmósfera de tratamiento térmico es superior a 100 ppm, la batería secundaria producida usando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas tiende a deteriorarse en las características del ciclo. Además, cuando se utiliza una atmósfera reductora, tal como nitrógeno, en el tratamiento térmico, el oxígeno tiende a liberarse indeseablemente con el tratamiento. La atmósfera de tratamiento térmico es preferiblemente una atmósfera de gas oxidativo, y más preferiblemente una atmósfera que tiene una concentración de oxígeno de no menos de 70 %.

A continuación, se describe un electrodo positivo que usa la sustancia activa del electrodo positivo que comprende las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención.

Cuando se produce el electrodo positivo usando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención, se añaden un agente conductor y un aglutinante y se mezclan con la sustancia activa del electrodo positivo mediante un método ordinario. Los ejemplos del agente conductor preferido incluyen negro de acetileno, negro de humo y grafito. Los ejemplos del aglutinante preferido incluyen politetrafluoroetileno y poli(fluoruro de vinilideno).

La batería secundaria producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención comprende el electrodo positivo anterior, un electrodo negativo y un electrolito.

Los ejemplos de una sustancia activa del electrodo negativo que puede usarse para el electrodo negativo incluyen litio metálico, aleación de litio/aluminio, aleación de litio/estaño y grafito o plomo negro.

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

Además, como electrolito, se puede usar una solución preparada disolviendo 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.

La batería secundaria producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención tiene excelentes propiedades tales como una tasa de retención de la capacidad medida después de 30 ciclos de no menos de 95,0 %, y la cantidad de gases generados a partir de las mismas es tan pequeña como no más de 0,45 ml/g medido por el método de evaluación mencionado más abajo.

<Función>

Para mejorar las características del ciclo de la batería secundaria resultante, es importante la composición de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni para una batería secundaria de electrolito no acuoso que constituye la sustancia activa del electrodo positivo. Por esta razón, las características del ciclo de la batería secundaria se han mejorado incorporando un metal anfótero en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni en forma de una solución sólida tras la producción de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni. Además, la supresión de la generación de gases desde el interior de la batería es importante para obtener una buena propiedad de almacenamiento en condiciones de alta temperatura. La generación de gases desde el interior de la batería tiende a ser causada por la descomposición acelerada de una solución electrolítica por álcalis al cargarse/descargarse en condiciones de alta temperatura, lo que ocurrirá si una gran cantidad de exceso de litio en la sustancia activa del electrodo positivo permanece en la batería, y tal cantidad incrementada de gases generados tiene una influencia considerablemente importante en las características de la batería. Para eliminar el exceso de litio, es eficaz lavar la sustancia activa del electrodo positivo con agua. Sin embargo, durante el tratamiento de lavado con agua, el valor de pH de la suspensión tiende a aumentar provocando la elución de Al como un metal anfótero de la misma, dando como resultado un deterioro de las características del ciclo de la batería secundaria obtenida. Por lo tanto, es importante no solo reducir el exceso de litio sino también suprimir la elución del metal anfótero. Sin embargo, las técnicas descritas en los documentos anteriores de la técnica anterior por sí mismas no han logrado conseguir completamente una batería secundaria de electrolito no acuoso capaz de satisfacer tanto una buena propiedad de almacenamiento en condiciones de alta temperatura como excelentes características del ciclo.

En consecuencia, de acuerdo con la presente invención, las cantidades sobrantes de hidróxido de litio y carbonato de litio que permanecen en el óxido compuesto de Li-Ni obtenido mediante la reacción de calcinación se eliminan mediante el tratamiento de lavado con agua, por lo que es posible obtener las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni con un menor contenido de hidróxido de litio y carbonato de litio. Por lo tanto, de acuerdo con la presente invención, es posible suprimir una reacción de descomposición de una solución de electrolito por álcalis durante la carga/descarga de la batería secundaria en condiciones de alta temperatura, y reducir la cantidad de gases generados a partir de la misma.

Además, cuando se dispersan las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni en agua tras el tratamiento de lavado con agua y se controla un valor de pH de la suspensión obtenida, el metal anfótero eluido se deposita sobre la superficie de las partículas respectivas, lo que permite que se forme una capa uniforme fina que tiene una alta concentración de metal anfótero sobre la superficie de las partículas respectivas mientras se mantiene un contenido adecuado del metal anfótero dentro de las partículas. Por esta razón, es posible permitir que la batería secundaria resultante muestre excelentes características del ciclo.

Además, cuando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a partir de las cuales se eliminan hidróxido de litio y carbonato de litio y sobre cuya superficie está presente una capa que tiene una alta concentración de metal anfótero se someten nuevamente a tratamiento térmico, se deja que la reacción transcurra uniformemente de modo que es posible obtener las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni con una alta cristalinidad, suprimir la generación de gases de las mismas al almacenarlas en condiciones de alta temperatura y mantener un alto nivel de las características del ciclo de la batería secundaria resultante.

Ejemplos

Las realizaciones típicas de la presente invención se describen con más detalle a continuación.

La composición de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención se determinó como sigue. Es decir, las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni se disolvieron en un ácido, y la solución resultante se analizó mediante un dispositivo espectroscópico de emisión de plasma "ICPS-7500" (fabricado por Shimadzu Corp.).

El gradiente de una concentración de elementos respectivos presentes dentro de las partículas y la condición de una sección de las partículas respectivas se determinaron mediante análisis STEM-EDX utilizando un microscopio electrónico de emisión de campo fabricado por JEOL Ltd. Por otro lado, la superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni significa una superficie de las respectivas partículas primarias reconocidas en una imagen micrográfica de STEM.

El diámetro medio de partícula primaria de las partículas se determinó a partir del diámetro de partícula de las partículas primarias que constituyen las partículas secundarias observadas utilizando un microscopio electrónico de barrido "SEM-EDX" equipado con un analizador de rayos X de tipo disperso de energía (fabricado por Hitachi High-Technologies Corp.).

El diámetro medio de partícula secundaria es un diámetro medio de partícula en volumen medido por un método de láser húmedo usando un aparato de medición de distribución del tamaño de partícula de tipo láser "LMS-30" fabricado por Seishin Kogyo Co., Ltd.

El área superficial específica BET de las partículas se midió mediante el método BET usando absorción de nitrógeno.

Los contenidos de hidróxido de litio y carbonato de litio como exceso de litio se determinaron de la siguiente manera. Es decir, se añadieron 20 g de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a 100 ml de agua, y la suspensión obtenida se agitó a temperatura ambiente durante 20 min y luego se sometió a filtración para eliminar los sólidos de la misma. El líquido sobrenadante resultante se sometió a valoración usando ácido clorhídrico 0,2 N para trazar un título (ml) en un eje de abscisas y un valor de pH del líquido sobrenadante en un eje de ordenadas. A partir de la curva de pH resultante, se determinaron dos puntos en los que la inclinación de la curva aumentaba como un primer punto de valoración que tiene un título más pequeño y un segundo punto de valoración que tiene un título mayor, y los contenidos de hidróxido de litio y carbonato de litio se calcularon a partir de los títulos en los respectivos puntos de valoración de acuerdo con las siguientes fórmulas de cálculo.

Contenido de hidróxido de litio (% en peso) = [(título hasta alcanzar el segundo punto de valoración: ml) - 2 x {(título hasta alcanzar el segundo punto de valoración: ml) - (título hasta alcanzar el primer punto de valoración: ml)}] x (concentración del ácido clorhídrico usado para la valoración: mol/l) x (factor del ácido clorhídrico usado para la valoración) x (peso molecular del hidróxido de litio) 2 x 100 / ((peso de las partículas: g) x 1000)

Contenido de carbonato de litio (% en peso) = {(título hasta alcanzar el segundo punto de valoración: ml) - (título hasta alcanzar el primer punto de valoración: ml)} x (concentración del ácido clorhídrico usado para la valoración: mol/l) x (factor del ácido clorhídrico usado para la valoración) x (peso molecular del carbonato de litio) 2 x 100 / ((peso de las partículas: g) x 1000)

El valor de pH del polvo de las partículas se determinó midiendo un valor de pH de un líquido sobrenadante de una suspensión preparada suspendiendo 0,5 g de las partículas en agua de intercambio iónico.

El contenido de azufre de las partículas se determinó de la siguiente manera. Esto es, se quemó una muestra en un flujo de oxígeno en un horno de combustión para medir su contenido de azufre usando un aparato de medición de carbono/azufre "EMIA-520" fabricado por Horiba Seisakusho Co., Ltd.

El contenido de sodio de las partículas se determinó usando el dispositivo espectroscópico de emisión de plasma anterior "ICPS-7500" (fabricado por Shimadzu Corp.).

La pila de tipo moneda producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni se evaluó para determinar las características de carga/descarga iniciales y las características del ciclo, y además se evaluó la propiedad de almacenamiento de la celda laminada producida a partir de la misma en condiciones de alta temperatura.

Primero, 90 % en peso de partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni como sustancia activa del electrodo positivo, 3 % en peso de negro de acetileno y 3 % en peso de un grafito "KS-16" que sirve como material conductor, y 4 % en peso de poli(fluoruro de vinilideno) disuelto en N-metilpirrolidona como aglutinante, se mezclaron entre sí, y la mezcla resultante se aplicó sobre una lámina metálica de Al y luego se secó a 150 °C. Las láminas así obtenidas se blanquearon en 16 mmΦ y luego se unieron por compresión entre sí a una presión de 1 t/cm², produciendo así un electrodo que tiene un grosor de 50 μm y usando el electrodo así producido como un electrodo positivo. Se usó litio metálico blanqueado en 16 mmΦ como electrodo negativo, y una solución preparada mezclando EC y DMC que comprendían cada uno 1 mol/l de LiPF₆ disueltos en la misma entre sí en una relación de volumen de 1:2 se utilizó

como una solución de electrolito, produciendo de esta manera una pila de tipo moneda de tipo CR2032.

La pila de tipo moneda se sometió a una prueba de carga/descarga para baterías secundarias. En las condiciones de medición de una temperatura de 25 °C y una tensión de corte de 3,0 a 4,3 V, las operaciones de carga/descarga de la pila de tipo moneda se repitieron durante 30 ciclos. La tasa de medición fue de 0,1C para el ciclo inicial solamente, y de 1,0C para el segundo o posteriores ciclos.

Utilizando electrodos similares a los utilizados para la evaluación de las características de carga/descarga iniciales, se combinaron cuatro conjuntos de electrodos positivos que tenían cada uno un tamaño de 40 x 100 mm y los electrodos negativos de grafito que tenían cada uno el mismo tamaño para estar opuestos entre sí, produciendo así una celda laminada.

La propiedad de almacenamiento en condiciones de alta temperatura se evaluó de la siguiente manera. La celda laminada así producida se sometió primero a un ciclo de carga/descarga inicial a temperatura ambiente, y luego se cargó hasta alcanzar 4,2 V para medir un volumen de la celda laminada a la tensión. A continuación, la celda laminada después de la medición anterior se almacenó en condiciones ambientales de 85 °C durante 24 horas y luego se midió nuevamente el volumen de la celda laminada para evaluar una cantidad de gases generados a partir del cambio en el volumen de la celda laminada entre antes y después del almacenamiento de la celda laminada en condiciones de alta temperatura.

[Ejemplo 1]

Una solución acuosa preparada mezclando 2 mol/l de sulfato de níquel con sulfato de cobalto a una proporción de mezcla de Ni:Co de 84:16, y una solución acuosa de amoníaco 5,0 mol/l se alimentaron simultáneamente a un recipiente de reacción.

El contenido del recipiente de reacción se mantuvo siempre agitado con un agitador de tipo cuchilla y, al mismo tiempo, el recipiente de reacción se suministró automáticamente con una solución acuosa de hidróxido de sodio 2 mol/l para controlar el valor de pH de los contenidos en el recipiente de reacción a $11,5 \pm 0,5$. El hidróxido de Ni-Co producido en el recipiente de reacción se desbordó del mismo a través de un tubo de rebose y se recogió en un recipiente de concentración conectado al tubo de rebose para concentrar el hidróxido de Ni-Co en la solución de reacción. La solución concentrada de hidróxido de Ni-Co se hizo circular al recipiente de reacción, y la reacción se continuó durante 40 horas hasta la concentración del hidróxido de Ni-Co en las soluciones de reacción respectivas en el recipiente de reacción y el recipiente de concentración alcanzó 4 mol/l.

Una vez completada la reacción, la suspensión resultante se extrajo del recipiente de reacción y se lavó con agua en una cantidad de 10 veces el peso del hidróxido de Ni-Co en la suspensión usando un filtro prensa, y luego se secó, obteniendo partículas de hidróxido que tienen una relación molar de Ni:Co de 84,2: 15,8 y un diámetro medio de partícula secundaria de 15,1 μm .

Las materias primas respectivas se pesaron y se mezclaron entre sí de forma que la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co y el hidróxido de aluminio era $\text{Al}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}) = 0,04$, y la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co, el hidróxido de aluminio y el hidróxido de litio monohidratado era $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}) = 1,02$. A continuación, la mezcla resultante se calcinó en una atmósfera de oxígeno a 770 °C durante 20 horas, obteniendo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni. Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una composición química de $\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,04}\text{O}_2$.

Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni así obtenidas se desagregaron, y se suspendieron 1,5 kg de partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni desagregadas en 7,5 l de agua pura para preparar una suspensión. Inmediatamente después de que el valor de pH de la suspensión alcanzara 12,36 y el aumento del valor de pH de la suspensión se volvió moderado, se añadió una solución acuosa de ácido sulfúrico 1/50N, controlando continuamente el valor de pH de la suspensión hasta 9,0, la suspensión se agitó durante 9 minutos y se sometió a un tratamiento de lavado con agua. La suspensión así lavada con agua se sometió a filtración y luego a un tratamiento adicional de lavado con agua con 15 l de agua pura, y se secó adicionalmente a 120 °C durante 20 horas, obteniendo así partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni. Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni así obtenidas se desagregaron nuevamente y luego se trataron térmicamente a 700 °C en una atmósfera de oxígeno durante 3 horas.

Como resultado del análisis ICP, se confirmó que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una composición de $\text{Li}_{0,99}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,04}\text{O}_2$ lo que representaba $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 0,04$ y una tasa residual de Al de 100,0 %. Por lo tanto, se confirmó que no se produjo ningún cambio en el contenido de Al en las partículas entre antes y después del tratamiento de lavado con agua. Además, como resultado del análisis STEM-EDX, se confirmó que la concentración del metal anfótero en una superficie más externa (0 nm) de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni era 43,3 % atómico basado en una concentración total de Ni, Co, el metal anfótero y el oxígeno, la relación atómica (Ma/Ni) de la concentración del metal anfótero a una concentración de Ni en la superficie más externa de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni era 4,16, y la concentración del metal anfótero en la superficie más externa (0 nm) de las partículas era mayor que la concentración del metal anfótero en una posición

separada de 50 nm desde la superficie más externa hacia un centro de las partículas respectivas. Además, se confirmó que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tenían un diámetro medio de partícula secundaria de 12,7 μm y un área superficial específica BET de 0,14 m^2/g .

5 Además, 20 g de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni se suspendieron en 100 ml de agua durante 10 min con agitación, y luego se separó un líquido sobrenadante por filtración y se sometió a valoración para medir y evaluar los contenidos de hidróxido de litio y carbonato de litio en el mismo. Como resultado, se confirmó que el líquido sobrenadante tenía un contenido de hidróxido de litio de 0,12 % en peso y un contenido de carbonato de litio de 0,07 % en peso. Además, se confirmó que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tenían un contenido de azufre de 18 ppm y un contenido de sodio de no más de 5 ppm.

10 Además, se confirmó que la celda producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tenía una capacidad de descarga de 187 mA/gy una tasa de retención de capacidad después de 30 ciclos de 95,3 % y la cantidad de gases generados de la misma era de 0,19 ml/g medido después de almacenar la celda a 85 °C durante 24 horas.

[Ejemplo 2]

20 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal manera que la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co, hidróxido de aluminio y óxido de bismuto era $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Bi}) = 0,04$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Bi}) = 1,02$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tiene una composición química diferente a la del Ejemplo 1.

[Ejemplo 3]

25 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal manera que la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co, hidróxido de aluminio, óxido de bismuto y óxido de antimonio era $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Bi} + \text{Sb}) = 0,04$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Bi} + \text{Sb}) = 1,02$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tiene una composición química diferente a la del Ejemplo 1.

[Ejemplos 4 y 5]

35 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que el valor de pH de la suspensión al lavar las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni con agua se controló a 6,5 y 10,5, respectivamente, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni.

[Ejemplos 6 y 7]

40 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que las respectivas materias primas se pesaron y se mezclaron entre sí de tal manera que la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co y el hidróxido de aluminio era $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al}) = 0,035$ y 0,05, respectivamente, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni.

[Ejemplos 8 a 10]

50 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que tras el tratamiento con agua de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni, el valor de pH de la suspensión se controló usando una solución acuosa ácida diluida preparada diluyendo ácido fosfórico, sulfato de cobalto heptahidratado y ácido acético, respectivamente, en una concentración de 1/50N, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni.

[Ejemplos 11 y 12]

55 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que las partículas de hidróxido que tienen un diámetro medio de partícula secundaria de 5,3 μm y las partículas de hidróxido que tienen un diámetro medio de partícula secundaria de 23,6 μm se usaron respectivamente como el hidróxido de Ni-Co a calcinar, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni.

[Ejemplos 13 y 14]

60 Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que la temperatura de recocido se controló a 500 °C y 600 °C, respectivamente, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni.

65

[Ejemplo 15]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron y calcinaron de tal manera que las relaciones molares entre el hidróxido de Ni-Co, hidróxido de aluminio e hidróxido de zinc fueron $Al/(Ni + Co + Al + Zn) = 0,04$ y $Zn/(Ni + Co + Al + Zn) = 0,01$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $Li/(Ni + Co + Al + Zn) = 1,02$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni.

[Ejemplo 16]

Se alimentaron simultáneamente en un recipiente de reacción una solución acuosa preparada mezclando 2 mol/l de sulfato de níquel con sulfato de cobalto y sulfato de manganeso en una proporción de mezcla de Ni:Co: Mn de 80:10:10 y una solución acuosa de amoníaco 5,0 mol/l.

El contenido del recipiente de reacción se mantuvo siempre agitado con un agitador de tipo cuchilla y, al mismo tiempo, al recipiente de reacción se suministraba automáticamente una solución acuosa de hidróxido de sodio 2 mol/l para controlar el valor de pH de los contenidos en el recipiente de reacción a $11,5 \pm 0,5$. El hidróxido de Ni-Co-Mn producido en el recipiente de reacción se desbordó del mismo a través de un tubo de rebose, y se recogió en un recipiente de concentración conectado al tubo de rebose para concentrar el hidróxido de Ni-Co-Mn en la solución de reacción. La solución concentrada de hidróxido de Ni-Co-Mn se hizo circular al recipiente de reacción, y la reacción se continuó durante 40 horas hasta la concentración del hidróxido de Ni-Co-Mn en las respectivas soluciones de reacción en el recipiente de reacción y el recipiente de concentración alcanzó 4 mol/l.

Una vez completada la reacción, la suspensión resultante se extrajo del recipiente de reacción y se lavó con agua en una cantidad de 10 veces el peso del hidróxido de Ni-Co-Mn en la suspensión usando un filtro prensa, y luego se secó, obteniéndose de este modo partículas de hidróxido que tienen una relación molar de Ni:Co:Mn de 80:10:10 y un diámetro medio de partícula secundaria de 15,1 μm .

Las respectivas materias primas se pesaron y se mezclaron entre sí de forma tal que la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co-Mn y el hidróxido de aluminio fue $Al/(Ni + Co + Mn + Al) = 0,01$, y la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co, hidróxido de aluminio e hidróxido de litio monohidratado fue $Li/(Ni + Co + Mn + Al) = 1,04$. A continuación, la mezcla resultante se calcinó en una atmósfera de oxígeno a 770 °C durante 20 horas, obteniendo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni. Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una composición química de $Li_{1,04}Ni_{0,792}Co_{0,099}Mn_{0,99}Al_{0,01}O_2$.

Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni así obtenidas se desagregaron, y 1,5 kg de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni desagregadas se suspendieron en 7,5 l de agua pura para preparar una suspensión. Inmediatamente después de que el valor de pH de la suspensión alcanzó 12,28 y el aumento en el valor de pH de la suspensión se hizo moderado, se añadió una solución acuosa de ácido sulfúrico 1/50N, y a la vez que se controlaba continuamente el valor de pH de la suspensión hasta 9,0, la suspensión se agitó durante 9 minutos y se sometió a un tratamiento de lavado con agua. La suspensión así lavada con agua se sometió a filtración y luego a un tratamiento adicional de lavado con agua con 15 l de agua pura y se secó adicionalmente a 120 °C durante 20 horas, obteniendo así partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni. Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni así obtenidas se desagregaron nuevamente y luego se trataron térmicamente a 700 °C en una atmósfera de oxígeno durante 3 horas.

Como resultado del análisis ICP, se confirmó que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas tenían una composición de $Li_{1,01}Ni_{0,792}Co_{0,099}Mn_{0,99}Al_{0,01}O_2$ lo que representaba $Al/(Ni + Co + Mn + Al) = 0,01$ y una tasa residual de Al de 100,0 %. Por lo tanto, se confirmó que no se produjo ningún cambio en el contenido de Al en las partículas entre antes y después del tratamiento de lavado con agua. Además, como resultado del análisis STEM-EDX, se confirmó que la concentración del metal anfótero en una superficie más externa de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni era 40,5 % atómico basado en una concentración total de Ni, Co, Mn, el metal anfótero y el oxígeno, la relación atómica (Ma/Ni) entre la concentración del metal anfótero y la concentración de Ni en la superficie más exterior de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni era 3,75, y la concentración del metal anfótero en la superficie más externa (0 nm) de las partículas era más alta que la concentración del metal anfótero en una posición separada de 50 nm desde la superficie más externa hacia un centro de las partículas respectivas. Además, se confirmó que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tenían un diámetro medio de partícula secundaria de 9,9 μm y un área superficial específica BET de 0,22 m^2/g .

Además, 20 g de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni se suspendieron en 100 ml de agua durante 10 minutos con agitación, y luego se separó un líquido sobrenadante por filtración y se sometió a valoración para medir y evaluar los contenidos de hidróxido de litio y carbonato de litio en el mismo. Como resultado, se confirmó que el líquido sobrenadante tenía un contenido de hidróxido de litio de 0,12 % en peso y un contenido de carbonato de litio de 0,04 % en peso. Además, se confirmó que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tenían un contenido de azufre de 19 ppm y un contenido de sodio de no más de 5 ppm.

Además, se confirmó que la celda producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tenía una capacidad de descarga de 204 mA/g y una tasa de retención de capacidad después de 30 ciclos de 95,3 %, y la cantidad de gases generados a partir de la misma era de 0,17 ml/g medido después de almacenar la celda a 85 °C durante 24 horas.

5

[Ejemplo de referencia 17]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 16 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal modo que la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co-Mn y el hidróxido de aluminio era $Al/(Ni + Co + Mn + Al) = 0,10$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $Li/(Ni + Co + Mn + Al) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición química de $Li_{1,01}Ni_{0,72}Co_{0,09}Mn_{0,09}Al_{0,1}O_2$.

10

[Ejemplo 18]

15

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 16 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal manera que las relaciones molares entre el hidróxido de Ni-Co-Mn, hidróxido de aluminio y óxido de zirconio eran $Al/(Ni + Co + Mn + Al + Zr) = 0,01$ y $Zr/(Ni + Co + Mn + Al + Zr) = 0,02$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $Li/(Ni + Co + Mn + Al + Zr) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición química de $Li_{1,01}Ni_{0,776}Co_{0,097}Mn_{0,097}Al_{0,01}Zr_{0,02}O_2$.

20

[Ejemplo 19]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 16 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal manera que las relaciones molares entre el hidróxido de Ni-Co-Mn, hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio eran $Al/(Ni + Co + Mn + Al + Mg) = 0,01$ y $Mg/(Ni + Co + Mn + Al + Mg) = 0,02$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $Li/(Ni + Co + Mn + Al + Mg) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición química de $Li_{1,01}Ni_{0,776}Co_{0,097}Mn_{0,097}Al_{0,01}Mg_{0,02}O_2$.

30

[Ejemplo 20]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 16 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal modo que la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co-Mn y el hidróxido de aluminio era $Al/(Ni + Co + Mn + Al) = 0,05$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $Li/(Ni + Co + Mn + Al) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición química de $Li_{1,01}Ni_{0,76}Co_{0,095}Mn_{0,095}Al_{0,05}O_2$.

35

[Ejemplo 21]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 16 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal modo que la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co-Mn, hidróxido de aluminio y óxido de bismuto era $Al/(Ni + Co + Al + Bi) = 0,01$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $Li/(Ni + Co + Al + Bi) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tiene una composición química diferente a la del Ejemplo 16.

45

[Ejemplo 22]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 16 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal modo que la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co-Mn, hidróxido de aluminio, óxido de bismuto y óxido de antimonio era $Al/(Ni + Co + Al + Bi + Sb) = 0,01$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $Li/(Ni + Co + Al + Bi + Sb) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tiene una composición química diferente a la del Ejemplo 16.

50

[Ejemplo de referencia 23]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 16 excepto que tras el tratamiento con agua de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni, se añadió una cantidad predeterminada de $NaAlO_2$ antes de controlar el valor de pH de la suspensión, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición química de $Li_{1,01}Ni_{0,7888}Co_{0,0986}Mn_{0,0986}Al_{0,014}O_2$.

60

[Ejemplo de referencia 24]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 16 excepto que tras el tratamiento con agua de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni, el valor de pH de la suspensión se controló añadiendo sulfato de

65

aluminio octadecahidratado y después usando una solución acuosa de ácido sulfúrico diluido que tiene una concentración de 1/50N, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición química de $\text{Li}_{1,01}\text{Ni}_{0,7888}\text{Co}_{0,0986}\text{Mn}_{0,0986}\text{Al}_{0,014}\text{O}_2$.

5 [Ejemplo 25]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 16 excepto que las respectivas materias primas se calcinaron de tal manera que las relaciones molares entre el hidróxido de Ni-Co-Mn, hidróxido de aluminio e hidróxido de zinc fueron $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Zn}) = 0,01$ y $\text{Zn}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Zn}) = 0,01$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Zn}) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición química de $\text{Li}_{1,01}\text{Ni}_{0,784}\text{Co}_{0,098}\text{Mn}_{0,098}\text{Al}_{0,01}\text{Zn}_{0,01}\text{O}_2$.

15 [Ejemplo 26]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 16 excepto que se añadieron simultáneamente una solución acuosa preparada mezclando 2 mol/l de sulfato de níquel con sulfato de cobalto y sulfato de manganeso en una proporción de mezcla de Ni:Co:Mn de 60:20:20 y una solución acuosa de amoníaco 5,0 mol/l a un recipiente de reacción, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición química de $\text{Li}_{1,01}\text{Ni}_{0,594}\text{Co}_{0,198}\text{Mn}_{0,198}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$.

20 [Ejemplo de referencia 27]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 25 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal modo que la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co-Mn y el hidróxido de aluminio era $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 0,10$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición química de $\text{Li}_{1,00}\text{Ni}_{0,54}\text{Co}_{0,18}\text{Mn}_{0,18}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$.

30 [Ejemplo 28]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 25 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal manera que las relaciones molares entre el hidróxido de Ni-Co-Mn, hidróxido de aluminio y óxido de zirconio eran $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Zr}) = 0,01$ y $\text{Zr}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Zr}) = 0,02$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Zr}) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición química de $\text{Li}_{1,01}\text{Ni}_{0,582}\text{Co}_{0,194}\text{Mn}_{0,194}\text{Al}_{0,01}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$.

40 [Ejemplo 29]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 25 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal manera que las relaciones molares entre el hidróxido de Ni-Co-Mn, hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio eran $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Mg}) = 0,01$ y $\text{Mg}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Mg}) = 0,02$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al} + \text{Mg}) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición química de $\text{Li}_{1,01}\text{Ni}_{0,582}\text{Co}_{0,194}\text{Mn}_{0,194}\text{Al}_{0,01}\text{Mg}_{0,02}\text{O}_2$.

45 [Ejemplo 30]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 25 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal modo que la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co-Mn y el hidróxido de aluminio era $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 0,05$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Mn} + \text{Al}) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición química de $\text{Li}_{1,01}\text{Ni}_{0,57}\text{Co}_{0,19}\text{Mn}_{0,19}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$.

55 [Ejemplo 31]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 25 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal modo que la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co-Mn, hidróxido de aluminio y óxido de bismuto era $\text{Al}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Bi}) = 0,01$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $\text{Li}/(\text{Ni} + \text{Co} + \text{Al} + \text{Bi}) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tiene una composición química diferente a la del Ejemplo 25.

[Ejemplo 32]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 25 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron entre sí de tal modo que la relación molar entre el hidróxido de Ni-Co-Mn, hidróxido de aluminio, óxido de bismuto y óxido de antimonio era $Al/(Ni + Co + Al + Bi + Sb) = 0,01$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $Li/(Ni + Co + Al + Bi + Sb) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tiene una composición química diferente a la del Ejemplo 25.

[Ejemplo 33]

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo 25 excepto que las respectivas materias primas se mezclaron y calcinaron de tal manera que las relaciones molares entre el hidróxido de Ni-Co-Mn, hidróxido de aluminio e hidróxido de zinc fueron $Al/(Ni + Co + Al + Zn) = 0,01$ y $Zn/(Ni + Co + Al + Zn) = 0,01$, y la relación molar entre el hidróxido de litio monohidratado y los otros metales era $Li/(Ni + Co + Mn + Zn) = 1,04$, obteniendo de este modo partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición química de $Li_{1,00}Ni_{0,588}Co_{0,196}Mn_{0,196}Al_{0,01}Zn_{0,01}O_2$.

[Ejemplo comparativo 1]

Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas mediante la calcinación de la misma manera que en el Ejemplo 1 no se sometieron a ningún tratamiento de lavado con agua. Además, 20 g de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni resultantes se suspendieron en 100 ml de agua durante 10 min con agitación, y a continuación se separó un líquido sobrenadante por filtración y se sometió a valoración para medir y evaluar el contenido de hidróxido de litio y carbonato de litio en el mismo. Como resultado, se confirmó que el líquido sobrenadante tenía un contenido de hidróxido de litio de 0,46 % en peso y un contenido de carbonato de litio de 0,40 % en peso. Además, se confirmó que la celda producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tenía una capacidad de descarga de 192 mA/g y un ciclo característico de 95,3 %, y la cantidad de gases generados desde la misma era 1,88 ml/g medido después de almacenar la celda a 85 °C durante 24 h.

[Ejemplo comparativo 2]

Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas mediante la calcinación de la misma manera que en el Ejemplo 1 se suspendieron en agua pura y se agitaron durante 10 min para someter las partículas a un tratamiento de lavado con agua. La suspensión resultante se sometió a filtración y luego a un tratamiento de lavado adicional sin controlar previamente el valor de pH de la suspensión durante el tratamiento de lavado con agua. En este momento, el valor de pH de la suspensión era 12,6. Seguidamente, las partículas resultantes se sometieron a tratamiento de 700 °C en una atmósfera que contenía oxígeno durante 3 horas. Como resultado del análisis ICP, se confirmó que el contenido de Al en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni resultantes era $Al/(Ni + Co + Al) = 0,035$ lo que representaba una tasa residual de 87,5 %. Por lo tanto, se reconoció una tendencia tal que el contenido de Al en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni después del tratamiento de lavado con agua se redujo considerablemente en comparación con el contenido antes del tratamiento de lavado con agua. Además, 20 g de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni resultantes se suspendieron en 100 ml de agua durante 10 min con agitación, y a continuación se separó un líquido sobrenadante por filtración y se sometió a valoración para medir y evaluar el contenido de hidróxido de litio y carbonato de litio en el mismo. Como resultado, se confirmó que el líquido sobrenadante tenía un contenido de hidróxido de litio de 0,14 % en peso y un contenido de carbonato de litio de 0,06 % en peso. Además, se confirmó que la celda producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tenía una capacidad de descarga de 189 mA/g y una tasa de retención de capacidad después de 30 ciclos de 91,1 %, y la cantidad de gases generados desde la misma era 0,39 ml/g medido después de almacenar la celda a 85 °C durante 24 h.

[Ejemplo comparativo 3]

Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas mediante la calcinación de la misma manera que en el Ejemplo 1 se sometieron a un tratamiento de lavado con agua. Después de controlar el valor de pH de la suspensión durante el tratamiento de lavado con agua a 3,0, la suspensión se sometió a filtración, y las partículas resultantes se sometieron a un tratamiento de lavado con agua adicional en una cantidad de 10 veces la cantidad de las partículas resultantes y adicionalmente se sometieron a un tratamiento de recocido a 700 °C en una atmósfera que contenía oxígeno durante 3 horas.

[Ejemplo comparativo 4]

Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas mediante la calcinación de la misma manera que en el Ejemplo 1 se sometieron a un tratamiento de lavado con agua. Después de controlar el valor de pH de la suspensión durante el tratamiento de lavado con agua a 11,5, la suspensión se sometió a filtración, y las partículas resultantes se sometieron a un tratamiento de lavado con agua adicional en una cantidad de 10 veces la cantidad de las partículas y adicionalmente se sometieron a un tratamiento de recocido a 700 °C en una atmósfera que contenía

oxígeno durante 3 horas.

[Ejemplo comparativo 5]

5 Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas mediante la calcinación de la misma manera que en el Ejemplo 1 se sometieron a un tratamiento de lavado con agua. Después de controlar el valor de pH de la suspensión durante el tratamiento de lavado con agua a 9,0, la suspensión se sometió a filtración, y las partículas resultantes se sometieron a un tratamiento de lavado con agua adicional en una cantidad de 10 veces la cantidad de las partículas y después se secaron a 120 °C sin someterlas a un tratamiento de recocido.

10

[Ejemplo comparativo 6]

15 Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas mediante la calcinación de la misma manera que en el Ejemplo 1 se sometieron a un tratamiento de lavado con agua. Después de controlar el valor de pH de la suspensión durante el tratamiento de lavado con agua a 9,0, la suspensión se sometió a filtración, y las partículas resultantes se sometieron a un tratamiento de lavado con agua adicional en una cantidad de 10 veces la cantidad de las partículas y después se secaron a 120 °C, y adicionalmente se sometieron a un tratamiento de recocido a 300 °C en una atmósfera que contenía oxígeno durante 3 horas.

20

[Ejemplo comparativo 7]

25 Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas mediante la calcinación de la misma manera que en el Ejemplo 16 no se sometieron a ningún tratamiento de lavado con agua. Además, 20 g de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni resultantes se suspendieron en 100 ml de agua durante 10 min con agitación, y a continuación se separó un líquido sobrenadante por filtración y se sometió a valoración para medir y evaluar el contenido de hidróxido de litio y carbonato de litio en el mismo. Como resultado, se confirmó que el líquido sobrenadante tenía un contenido de hidróxido de litio de 0,38 % en peso y un contenido de carbonato de litio de 0,42 % en peso. Además, se confirmó que la celda producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tenía una capacidad de descarga de 206 mA/g y un ciclo característico de 97,2 %, y la cantidad de gases generados desde la misma era 1,55 ml/g medido después de almacenar la celda a 85 °C durante 24 h.

30

[Ejemplo comparativo 8]

35 Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas mediante la calcinación de la misma manera que en el Ejemplo 16 se suspendieron en agua pura y se agitaron durante 10 min para someter las partículas a un tratamiento de lavado con agua. La suspensión resultante se sometió a filtración y luego a un tratamiento de lavado adicional sin controlar previamente el valor de pH de la suspensión durante el tratamiento de lavado con agua. En este momento, el valor de pH de la suspensión era 12,41. Seguidamente, las partículas resultantes se sometieron a tratamiento de 700 °C en una atmósfera que contenía oxígeno durante 3 horas. Como resultado del análisis ICP, se confirmó que el contenido de Al en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni resultantes era $Al/(Ni + Co + Mn + Al) = 0,08$ lo que representaba una tasa residual de 80,0 %. Por lo tanto, se reconoció una tendencia tal que el contenido de Al en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni después del tratamiento de lavado con agua se redujo considerablemente en comparación con el contenido antes del tratamiento de lavado con agua. Además, 20 g de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni resultantes se suspendieron en 100 ml de agua durante 10 min con agitación, y a continuación se separó un líquido sobrenadante por filtración y se sometió a valoración para medir y evaluar el contenido de hidróxido de litio y carbonato de litio en el mismo. Como resultado, se confirmó que el líquido sobrenadante tenía un contenido de hidróxido de litio de 0,12 % en peso y un contenido de carbonato de litio de 0,10 % en peso. Además, se confirmó que la celda producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tenía una capacidad de descarga de 202 mA/g y una tasa de retención de capacidad después de 30 ciclos de 90,2 %, y la cantidad de gases generados desde la misma era 0,23 ml/g medido después de almacenar la celda a 85 °C durante 24 h.

40

45

50

[Ejemplo comparativo 9]

55 Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas mediante la calcinación de la misma manera que en el Ejemplo 25 no se sometieron a ningún tratamiento de lavado con agua. Además, 20 g de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni resultantes se suspendieron en 100 ml de agua durante 10 min con agitación, y a continuación se separó un líquido sobrenadante por filtración y se sometió a valoración para medir y evaluar el contenido de hidróxido de litio y carbonato de litio en el mismo. Como resultado, se confirmó que el líquido sobrenadante tenía un contenido de hidróxido de litio de 0,18 % en peso y un contenido de carbonato de litio de 0,19 % en peso. Además, se confirmó que la celda producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tenía una capacidad de descarga de 178 mA/g y un ciclo característico de 98,6 %, y la cantidad de gases generados desde la misma era 0,74 ml/g medido después de almacenar la celda a 85 °C durante 24 h.

60

65

[Ejemplo comparativo 10]

Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas mediante la calcinación de la misma manera que en el Ejemplo 25 se suspendieron en agua pura y se agitaron durante 10 min para someter las partículas a un tratamiento de lavado con agua. La suspensión resultante se sometió a filtración y luego a un tratamiento de lavado adicional sin controlar previamente el valor de pH de la suspensión durante el tratamiento de lavado con agua. En este momento, el valor de pH de la suspensión era 11,78. Seguidamente, las partículas resultantes se sometieron a tratamiento de 700 °C en una atmósfera que contenía oxígeno durante 3 horas. Como resultado del análisis ICP, se confirmó que el contenido de Al en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni resultantes era $Al/(Ni + Co + Mn + Al) = 0,007$ lo que representaba una tasa residual de 70,0 %. Por lo tanto, se reconoció una tendencia tal que el contenido de Al en las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni después del tratamiento de lavado con agua se redujo considerablemente en comparación con el contenido antes del tratamiento de lavado con agua. Además, 20 g de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni resultantes se suspendieron en 100 ml de agua durante 10 min con agitación, y a continuación se separó un líquido sobrenadante por filtración y se sometió a valoración para medir y evaluar el contenido de hidróxido de litio y carbonato de litio en el mismo. Como resultado, se confirmó que el líquido sobrenadante tenía un contenido de hidróxido de litio de 0,05 % en peso y un contenido de carbonato de litio de 0,06 % en peso. Además, se confirmó que la celda producida utilizando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tenía una capacidad de descarga de 174 mA/g y una tasa de retención de capacidad después de 30 ciclos de 92,3 %, y la cantidad de gases generados desde la misma era 0,13 ml/g medido después de almacenar la celda a 85 °C durante 24 h.

Las condiciones de producción de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni en los respectivos Ejemplos y Ejemplos comparativos se muestran en la Tabla 1 y las diversas propiedades de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni resultantes se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1

Ejemplos	Composición antes del lavado con agua	Composición después del lavado con agua
Ejemplo 1	$Li_{1,02}Ni_{0,81}Co_{0,15}Al_{0,04}O_2$	$Li_{0,99}Ni_{0,810}Co_{0,150}Al_{0,040}O_2$
Ejemplo 2	$Li_{1,02}Ni_{0,8060}Co_{0,1535}Al_{0,04}Bi_{0,0005}O_2$	$Li_{1,00}Ni_{0,8060}Co_{0,1535}Al_{0,04}Bi_{0,0005}O_2$
Ejemplo 3	$Li_{1,02}Ni_{0,8060}Co_{0,1535}Al_{0,04}Bi_{0,00045}Sb_{0,00005}O_2$	$Li_{0,99}Ni_{0,8060}Co_{0,1535}Al_{0,04}Bi_{0,00045}Sb_{0,00005}O_2$
Ejemplo 4	$Li_{1,02}Ni_{0,81}Co_{0,15}Al_{0,04}O_2$	$Li_{0,98}Ni_{0,811}Co_{0,150}Al_{0,039}O_2$
Ejemplo 5	$Li_{1,02}Ni_{0,81}Co_{0,15}Al_{0,04}O_2$	$Li_{0,99}Ni_{0,810}Co_{0,150}Al_{0,040}O_2$
Ejemplo 6	$Li_{1,02}Ni_{0,811}Co_{0,154}Al_{0,035}O_2$	$Li_{0,97}Ni_{0,811}Co_{0,154}Al_{0,035}O_2$
Ejemplo 7	$Li_{1,02}Ni_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O_2$	$Li_{0,99}Ni_{0,799}Co_{0,152}Al_{0,049}O_2$
Ejemplo 8	$Li_{1,02}Ni_{0,81}Co_{0,15}Al_{0,04}O_2$	$Li_{0,98}Ni_{0,807}Co_{0,154}Al_{0,039}O_2$
Ejemplo 9	$Li_{1,02}Ni_{0,81}Co_{0,15}Al_{0,04}O_2$	$Li_{0,99}Ni_{0,807}Co_{0,154}Al_{0,039}O_2$
Ejemplo 10	$Li_{1,02}Ni_{0,81}Co_{0,15}Al_{0,04}O_2$	$Li_{1,00}Ni_{0,807}Co_{0,154}Al_{0,039}O_2$
Ejemplo 11	$Li_{1,02}Ni_{0,81}Co_{0,15}Al_{0,04}O_2$	$Li_{0,98}Ni_{0,807}Co_{0,154}Al_{0,039}O_2$
Ejemplo 12	$Li_{1,02}Ni_{0,81}Co_{0,15}Al_{0,04}O_2$	$Li_{0,99}Ni_{0,810}Co_{0,150}Al_{0,040}O_2$
Ejemplo 13	$Li_{1,02}Ni_{0,81}Co_{0,15}Al_{0,04}O_2$	$Li_{0,99}Ni_{0,807}Co_{0,154}Al_{0,039}O_2$
Ejemplo 14	$Li_{1,02}Ni_{0,81}Co_{0,15}Al_{0,04}O_2$	$Li_{0,98}Ni_{0,807}Co_{0,154}Al_{0,039}O_2$
Ejemplo 15	$Li_{1,02}Ni_{0,80}Co_{0,15}Al_{0,04}Zn_{0,01}O_2$	$Li_{0,97}Ni_{0,799}Co_{0,152}Al_{0,039}Zn_{0,01}O_2$
Ejemplo 16	$Li_{1,04}Ni_{0,792}Co_{0,099}Mn_{0,099}Al_{0,01}O_2$	$Li_{1,01}Ni_{0,792}Co_{0,099}Mn_{0,099}Al_{0,01}O_2$
Ejemplo de referencia 17	$Li_{1,04}Ni_{0,72}Co_{0,09}Mn_{0,09}Al_{0,1}O_2$	$Li_{1,02}Ni_{0,72}Co_{0,09}Mn_{0,09}Al_{0,1}O_2$
Ejemplo 18	$Li_{1,04}Ni_{0,776}Co_{0,097}Mn_{0,097}Al_{0,01}Zr_{0,02}O_2$	$Li_{1,01}Ni_{0,776}Co_{0,097}Mn_{0,097}Al_{0,01}Zr_{0,02}O_2$
Ejemplo 19	$Li_{1,04}Ni_{0,776}Co_{0,097}Mn_{0,097}Al_{0,01}Mg_{0,02}O_2$	$Li_{1,01}Ni_{0,776}Co_{0,097}Mn_{0,097}Al_{0,01}Mg_{0,02}O_2$
Ejemplo 20	$Li_{1,04}Ni_{0,76}Co_{0,095}Mn_{0,095}Al_{0,05}O_2$	$Li_{1,01}Ni_{0,76}Co_{0,095}Mn_{0,095}Al_{0,05}O_2$
Ejemplo 21	$Li_{1,04}Ni_{0,7916}Co_{0,09895}Mn_{0,09895}Al_{0,01}Bi_{0,0005}O_2$	$Li_{1,02}Ni_{0,7916}Co_{0,09895}Mn_{0,09895}Al_{0,01}Bi_{0,0005}O_2$
Ejemplo 22	$Li_{1,04}Ni_{0,7916}Co_{0,09895}Mn_{0,09895}Al_{0,01}Bi_{0,00045}Sb_{0,00005}O_2$	$Li_{1,02}Ni_{0,7916}Co_{0,09895}Mn_{0,09895}Al_{0,01}Bi_{0,00045}Sb_{0,00005}O_2$
Ejemplo de referencia 23	$Li_{1,04}Ni_{0,792}Co_{0,099}Mn_{0,099}Al_{0,01}O_2$	$Li_{1,01}Ni_{0,7888}Co_{0,0986}Mn_{0,0986}Al_{0,014}O_2$

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos comparativos	Composición antes del lavado con agua	Composición después del lavado con agua
Ejemplo de referencia 24	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,792}\text{Co}_{0,099}\text{Mn}_{0,099}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,01}\text{Ni}_{0,7888}\text{Co}_{0,0986}\text{Mn}_{0,0986}\text{Al}_{0,014}\text{O}_2$
Ejemplo 25	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,784}\text{Co}_{0,098}\text{Mn}_{0,098}\text{Al}_{0,01}\text{Zn}_{0,01}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,01}\text{Ni}_{0,784}\text{Co}_{0,098}\text{Mn}_{0,098}\text{Al}_{0,01}\text{Zn}_{0,01}\text{O}_2$
Ejemplo 26	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,594}\text{Co}_{0,198}\text{Mn}_{0,198}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,01}\text{Ni}_{0,594}\text{Co}_{0,198}\text{Mn}_{0,198}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$
Ejemplo de referencia 27	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,54}\text{Co}_{0,18}\text{Mn}_{0,18}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,00}\text{Ni}_{0,54}\text{Co}_{0,18}\text{Mn}_{0,18}\text{Al}_{0,1}\text{O}_2$
Ejemplo 28	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,582}\text{Co}_{0,194}\text{Mn}_{0,194}\text{Al}_{0,01}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,01}\text{Ni}_{0,582}\text{Co}_{0,194}\text{Mn}_{0,194}\text{Al}_{0,01}\text{Zr}_{0,02}\text{O}_2$
Ejemplo 29	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,582}\text{Co}_{0,194}\text{Mn}_{0,194}\text{Al}_{0,01}\text{Mg}_{0,02}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,01}\text{Ni}_{0,582}\text{Co}_{0,194}\text{Mn}_{0,194}\text{Al}_{0,01}\text{Mg}_{0,02}\text{O}_2$
Ejemplo 30	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,57}\text{Co}_{0,19}\text{Mn}_{0,19}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,01}\text{Ni}_{0,57}\text{Co}_{0,19}\text{Mn}_{0,19}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$
Ejemplo 31	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,5937}\text{Co}_{0,1979}\text{Mn}_{0,1979}\text{Al}_{0,01}\text{Bi}_{0,0005}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,5937}\text{Co}_{0,1979}\text{Mn}_{0,1979}\text{Al}_{0,01}\text{Bi}_{0,0005}\text{O}_2$
Ejemplo 32	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,5937}\text{Co}_{0,1979}\text{Mn}_{0,1979}\text{Al}_{0,01}\text{Bi}_{0,00045}\text{Sb}_{0,00005}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,5937}\text{Co}_{0,1979}\text{Mn}_{0,1979}\text{Al}_{0,01}\text{Bi}_{0,00045}\text{Sb}_{0,00005}\text{O}_2$
Ejemplo 33	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,588}\text{Co}_{0,196}\text{Mn}_{0,196}\text{Al}_{0,01}\text{Zn}_{0,01}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,00}\text{Ni}_{0,588}\text{Co}_{0,196}\text{Mn}_{0,196}\text{Al}_{0,01}\text{Zn}_{0,01}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 1	$\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,81}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,04}\text{O}_2$	--
Ejemplo comparativo 2	$\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,81}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,04}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0,97}\text{Ni}_{0,811}\text{Co}_{0,154}\text{Al}_{0,035}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 3	$\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,81}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,04}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0,98}\text{Ni}_{0,811}\text{Co}_{0,155}\text{Al}_{0,034}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 4	$\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,81}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,04}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0,96}\text{Ni}_{0,8159}\text{Co}_{0,1511}\text{Al}_{0,033}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 5	$\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,81}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,04}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0,99}\text{Ni}_{0,810}\text{Co}_{0,150}\text{Al}_{0,040}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 6	$\text{Li}_{1,02}\text{Ni}_{0,81}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,04}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0,97}\text{Ni}_{0,807}\text{Co}_{0,154}\text{Al}_{0,039}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 7	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,792}\text{Co}_{0,099}\text{Mn}_{0,09}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$	--
Ejemplo comparativo 8	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,792}\text{Co}_{0,099}\text{Mn}_{0,09}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1,00}\text{Ni}_{0,7938}\text{Co}_{0,0992}\text{Mn}_{0,0992}\text{Al}_{0,0078}\text{O}_2$
Ejemplo comparativo 9	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,594}\text{Co}_{0,198}\text{Mn}_{0,198}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$	--
Ejemplo comparativo 10	$\text{Li}_{1,04}\text{Ni}_{0,594}\text{Co}_{0,198}\text{Mn}_{0,198}\text{Al}_{0,01}\text{O}_2$	$\text{Li}_{0,99}\text{Ni}_{0,5954}\text{Co}_{0,1985}\text{Mn}_{0,1985}\text{Al}_{0,0076}\text{O}_2$

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos	Tratamiento de lavado con agua			
	Cantidad tratada	Cantidad de agua	Temp. del agua	Tiempo de control del pH
	(kg)	(l)	(°C)	(min)
Ejemplo 1	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 2	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 3	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 4	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 5	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 6	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 7	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 8	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 9	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 10	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 11	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 12	1,5	7,5	15	9

ES 2 661 935 T3

Ejemplos	Tratamiento de lavado con agua			
	Cantidad tratada	Cantidad de agua	Temp. del agua	Tiempo de control del pH
	(kg)	(l)	(°C)	(min)
Ejemplo 13	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 14	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 15	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 16	1,5	7,5	15	9
Ejemplo de referencia 17	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 18	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 19	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 20	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 21	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 22	1,5	7,5	15	9
Ejemplo de referencia 23	1,5	7,5	15	9

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos comparativos	Tratamiento de lavado con agua			
	Cantidad tratada	Cantidad de agua	Temp. del agua	Tiempo de control del pH
	(kg)	(l)	(°C)	(min)
Ejemplo de referencia 24	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 25	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 26	1,5	7,5	15	9
Ejemplo de referencia 27	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 28	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 29	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 30	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 31	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 32	1,5	7,5	15	9
Ejemplo 33	1,5	7,5	15	9
Ejemplo comparativo 1	--	--	--	--
Ejemplo comparativo 2	1,5	7,5	15	(10)
Ejemplo comparativo 3	1,5	7,5	15	9
Ejemplo comparativo 4	1,5	7,5	15	9
Ejemplo comparativo 5	1,5	7,5	15	9
Ejemplo comparativo 6	1,5	7,5	15	9
Ejemplo comparativo 7	--	--	--	--
Ejemplo comparativo 8	1,5	7,5	15	9
Ejemplo comparativo 9	--	--	--	--
Ejemplo comparativo 10	1,5	7,5	15	9

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos	Tratamiento de lavado con agua		
	Especies de tratamiento	pH	Lavado adicional
	(-)	(-)	(l)
Ejemplo 1	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 2	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 3	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 4	H ₂ SO ₄	6,50	15
Ejemplo 5	H ₂ SO ₄	10,50	15
Ejemplo 6	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 7	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 8	H ₃ PO ₄	9,00	15
Ejemplo 9	COSO ₄ · 7H ₂ O	9,00	15
Ejemplo 10	CH ₃ COOH	9,00	15
Ejemplo 11	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 12	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 13	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 14	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 15	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 16	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo de referencia 17	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 18	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 19	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 20	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 21	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 22	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo de referencia 23	NaAlO ₂ + H ₂ SO ₄	9,00	15

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos comparativos	Tratamiento de lavado con agua		
	Especies de tratamiento	pH	Lavado adicional
	(-)	(-)	(l)
Ejemplo de referencia 24	Al ₂ (SO ₄) ₃ · 18H ₂ O + H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 25	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 26	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo de referencia 27	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 28	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 29	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 30	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 31	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 32	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo 33	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo comparativo 1	--	--	--
Ejemplo comparativo 2	--	12,60	15
Ejemplo comparativo 3	H ₂ SO ₄	3,00	15
Ejemplo comparativo 4	H ₂ SO ₄	11,50	15
Ejemplo comparativo 5	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo comparativo 6	H ₂ SO ₄	9,00	15
Ejemplo comparativo 7	--	--	15
Ejemplo comparativo 8	--	--	15
Ejemplo comparativo 9	--	--	15
Ejemplo comparativo 10	--	--	15

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos	Secado		Tratamiento de recocido	
	Temp.	Atmósfera	Temp.	Tiempo
	(°C)	(-)	(°C)	(h)
Ejemplo 1	120	O ₂	700	3
Ejemplo 2	120	O ₂	700	3
Ejemplo 3	120	O ₂	700	3
Ejemplo 4	120	O ₂	700	3
Ejemplo 5	120	O ₂	700	3
Ejemplo 6	120	O ₂	700	3
Ejemplo 7	120	O ₂	700	3
Ejemplo 8	120	O ₂	700	3
Ejemplo 9	120	O ₂	700	3
Ejemplo 10	120	O ₂	700	3
Ejemplo 11	120	O ₂	700	3
Ejemplo 12	120	O ₂	700	3
Ejemplo 13	120	O ₂	500	3
Ejemplo 14	120	O ₂	600	3
Ejemplo 15	120	O ₂	700	3
Ejemplo 16	120	O ₂	700	3
Ejemplo de referencia 17	120	O ₂	700	3
Ejemplo 18	120	O ₂	700	3
Ejemplo 19	120	O ₂	700	3
Ejemplo 20	120	O ₂	700	3
Ejemplo 21	120	O ₂	700	3
Ejemplo 22	120	O ₂	700	3
Ejemplo de referencia 23	120	O ₂	700	3

Tabla 1 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos comparativos	Secado		Tratamiento de recocido	
	Temp.	Atmósfera	Temp.	Tiempo
	(°C)	(-)	(°C)	(h)
Ejemplo de referencia 24	120	O ₂	700	3
Ejemplo 25	120	O ₂	700	3
Ejemplo 26	120	O ₂	700	3
Ejemplo de referencia 27	120	O ₂	700	3
Ejemplo 28	120	O ₂	700	3
Ejemplo 29	120	O ₂	700	3
Ejemplo 30	120	O ₂	700	3
Ejemplo 31	120	O ₂	700	3
Ejemplo 32	120	O ₂	700	3
Ejemplo 33	120	O ₂	700	3
Ejemplo comparativo 1	--	--	--	--
Ejemplo comparativo 2	120	O ₂	700	3
Ejemplo comparativo 3	120	O ₂	700	3
Ejemplo comparativo 4	120	O ₂	700	3
Ejemplo comparativo 5	120	--	--	--
Ejemplo comparativo 6	120	O ₂	300	3
Ejemplo comparativo 7	--	--	--	--
Ejemplo comparativo 8	120	O ₂	700	3
Ejemplo comparativo 9	--	--	--	--

ES 2 661 935 T3

Ejemplos y Ejemplos comparativos	Secado	Tratamiento de recocido		
	Temp.	Atmósfera	Temp.	Tiempo
	(°C)	(-)	(°C)	(h)
Ejemplo comparativo 10	120	O ₂	700	3

Tabla 2

Ejemplos	Li/Me después del tratamiento	Tasa residual de metal anfótero	STEM-EDX	
			Ma (0 nm)	Ma (50 nm)
			(% atom)	(% atom)
Ejemplo 1	0,99	100,0	43,3	1,2
Ejemplo 2	1,00	100,0	41,1	1,5
Ejemplo 3	0,99	100,0	43,0	3,2
Ejemplo 4	0,98	97,5	47,6	1,2
Ejemplo 5	0,99	100,0	41,3	2,0
Ejemplo 6	0,97	100,0	36,7	2,3
Ejemplo 7	0,99	98,0	54,0	0,9
Ejemplo 8	0,98	97,5	43,9	3,2
Ejemplo 9	0,99	97,5	19,2	2,6
Ejemplo 10	1,00	97,5	41,8	0,8
Ejemplo 11	0,98	97,5	45,7	2,7
Ejemplo 12	0,99	100,0	43,8	2,0
Ejemplo 13	0,99	97,5	43,2	2,8
Ejemplo 14	0,98	97,5	46,0	1,7
Ejemplo 15	0,97	98,0	40,1	2,3
Ejemplo 16	1,01	100,0	40,5	1,3
Ejemplo de referencia 17	1,02	100,0	62,5	5,5
Ejemplo 18	1,00	100,0	48,0	3,8
Ejemplo 19	1,02	100,0	58,9	4,3
Ejemplo 20	1,02	100,0	59,2	4,5
Ejemplo 21	1,01	100,0	42,0	3,2
Ejemplo 22	1,02	100,0	41,5	3,1
Ejemplo de referencia 23	1,01	140,0	70,3	1,4

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos comparativos	Li/Me después del tratamiento	Tasa residual de metal anfótero	STEM-EDX	
			Ma (0 nm)	Ma (50 nm)
			(% atom)	(% atom)
Ejemplo de referencia 24	1,01	140,0	70,5	1,8
Ejemplo 25	1,01	100,0	42,0	2,8
Ejemplo 26	1,01	100,0	42,3	1,3
Ejemplo de referencia 27	1,00	100,0	60,6	5,9
Ejemplo 28	1,01	100,0	45,9	3,3
Ejemplo 29	1,01	100,0	45,1	3,2
Ejemplo 30	1,01	100,0	57,9	4,2
Ejemplo 31	1,02	100,0	45,9	1,5
Ejemplo 32	1,02	100,0	44,0	1,8
Ejemplo 33	1,00	100,0	42,0	1,3
Ejemplo comparativo 1	1,02	100,0	1,0	1,0
Ejemplo comparativo 2	0,97	87,5	2,5	3,1

Ejemplos y Ejemplos comparativos	Li/Me después del tratamiento	Tasa residual de metal anfótero	STEM-EDX	
			Ma (0 nm)	Ma (50 nm)
			(% atom)	(% atom)
Ejemplo comparativo 3	0,96	85,0	2,1	3,4
Ejemplo comparativo 4	0,98	82,5	1,9	2,7
Ejemplo comparativo 5	0,99	100,0	41,5	1,5
Ejemplo comparativo 6	0,97	97,5	42,3	1,9
Ejemplo comparativo 7	1,04	100,0	1,0	1,3
Ejemplo comparativo 8	1,00	78,0	2,6	2,3
Ejemplo comparativo 9	1,04	100,0	1,5	1,5
Ejemplo comparativo 10	1,01	76,0	2,7	2,6

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos	STEM-EDX			D50 (μm)
	Ni (0 nm)	Co (0 nm)	Ma/Ni (0 nm)	
	(% atom)	(% atom)	(-)	
Ejemplo 1	10,4	3,0	4,2	12,7
Ejemplo 2	13,0	3,9	3,2	14,0
Ejemplo 3	11,1	4,9	3,9	13,9
Ejemplo 4	13,4	2,8	3,6	12,8
Ejemplo 5	12,0	3,1	3,4	13,1
Ejemplo 6	14,7	5,2	2,5	12,8
Ejemplo 7	11,9	4,0	4,5	14,4
Ejemplo 8	12,5	5,1	3,5	12,9
Ejemplo 9	4,4	51,0	4,4	13,0
Ejemplo 10	9,0	2,9	4,6	12,5
Ejemplo 11	11,2	2,9	4,1	6,4
Ejemplo 12	13,4	4,6	3,3	23,2
Ejemplo 13	12,7	5,2	3,4	13,3
Ejemplo 14	13,8	3,0	3,3	13,1
Ejemplo 15	12,4	3,1	3,2	13,9
Ejemplo 16	10,8	3,3	3,8	9,9
Ejemplo de referencia 17	11,1	3,4	5,6	10,0
Ejemplo 18	12,3	3,9	3,9	10,2
Ejemplo 19	13,9	5,0	4,2	9,7
Ejemplo 20	14,2	5,1	4,2	9,5
Ejemplo 21	10,5	6,2	4,0	9,5
Ejemplo 22	9,8	4,8	4,2	9,9
Ejemplo de referencia 23	12,1	3,8	5,8	9,8

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos comparativos	STEM-EDX			D50
	Ni (0 nm)	Co (0 nm)	Ma/Ni (0 nm)	
	(% atom)	(% atom)	(-)	(μm)
Ejemplo de referencia 24	11,9	4,1	5,9	10,1
Ejemplo 25	11,1	5,2	3,8	10,1
Ejemplo 26	10,8	6,0	3,9	9,8
Ejemplo de referencia 27	10,9	5,5	5,6	10,0
Ejemplo 28	13,9	5,2	3,3	10,6
Ejemplo 29	13,2	5,0	3,4	10,4
Ejemplo 30	12,9	4,9	4,5	10,2
Ejemplo 31	11,8	5,0	3,9	9,9
Ejemplo 32	12,4	5,5	3,5	10,0
Ejemplo 33	12,9	5,4	3,3	9,9
Ejemplo comparativo 1	45,0	7,8	0,0	13,1
Ejemplo comparativo 2	29,7	6,7	0,1	12,8
Ejemplo comparativo 3	42,8	8,7	0,0	13,0
Ejemplo comparativo 4	43,9	8,1	0,0	12,7
Ejemplo comparativo 5	18,0	6,0	2,3	12,6
Ejemplo comparativo 6	16,1	5,2	2,6	13,2
Ejemplo comparativo 7	44,0	7,6	0,0	10,2
Ejemplo comparativo 8	27,8	6,9	0,1	10,5
Ejemplo comparativo 9	58,2	8,1	0,1	9,9
Ejemplo comparativo 10	42,1	7,1	0,1	9,7

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos	BET	Contenido de exceso de litio	
		LiOH	Li ₂ CO ₃
	(m ² /g)	(% peso)	(% peso)
Ejemplo 1	0,14	0,12	0,07
Ejemplo 2	0,12	0,13	0,12
Ejemplo 3	0,17	0,12	0,07
Ejemplo 4	0,16	0,13	0,05
Ejemplo 5	0,20	0,12	0,06
Ejemplo 6	0,19	0,14	0,07
Ejemplo 7	0,13	0,10	0,04
Ejemplo 8	0,19	0,08	0,04
Ejemplo 9	0,24	0,14	0,06
Ejemplo 10	0,16	0,15	0,07
Ejemplo 11	0,39	0,11	0,10
Ejemplo 12	0,09	0,15	0,10
Ejemplo 13	0,75	0,10	0,13
Ejemplo 14	0,45	0,12	0,09
Ejemplo 15	0,15	0,14	0,10
Ejemplo 16	0,22	0,12	0,04
Ejemplo de referencia 17	0,23	0,11	0,06
Ejemplo 18	0,23	0,10	0,03
Ejemplo 19	0,24	0,09	0,04

ES 2 661 935 T3

Ejemplos	BET	Contenido de exceso de litio	
		LiOH	Li ₂ CO ₃
	(m ² /g)	(% peso)	(% peso)
Ejemplo 20	0,25	0,08	0,04
Ejemplo 21	0,26	0,14	0,05
Ejemplo 22	0,22	0,16	0,05
Ejemplo de referencia 23	0,24	0,16	0,07

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos comparativos	BET	Contenido de exceso de litio	
		LiOH	Li ₂ CO ₃
	(m ² /g)	(% peso)	(% peso)
Ejemplo de referencia 24	0,25	0,18	0,08
Ejemplo 25	0,28	0,11	0,06
Ejemplo 26	0,22	0,14	0,08
Ejemplo 27	0,26	0,07	0,05
Ejemplo 28	0,22	0,06	0,04
Ejemplo 29	0,23	0,07	0,05
Ejemplo 30	0,25	0,08	0,06
Ejemplo 31	0,23	0,06	0,07
Ejemplo 32	0,28	0,05	0,05
Ejemplo 33	0,25	0,06	0,06
Ejemplo comparativo 1	0,15	0,46	0,40
Ejemplo comparativo 2	0,13	0,14	0,06
Ejemplo comparativo 3	0,16	0,13	0,08
Ejemplo comparativo 4	0,15	0,12	0,07
Ejemplo comparativo 5	1,85	0,05	0,32
Ejemplo comparativo 6	1,57	0,04	0,14
Ejemplo comparativo 7	0,24	0,38	0,42
Ejemplo comparativo 8	0,25	0,12	0,10
Ejemplo comparativo 9	0,27	0,18	0,19
Ejemplo comparativo 10	0,26	0,05	0,06

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos	pH	Contenido de azufre	Contenido de sodio
	(-)	(ppm)	(ppm)
Ejemplo 1	10,77	18	<5
Ejemplo 2	10,75	16	<5
Ejemplo 3	10,92	26	<5
Ejemplo 4	10,82	18	<5
Ejemplo 5	10,77	21	<5
Ejemplo 6	10,73	17	<5
Ejemplo 7	10,79	23	<5
Ejemplo 8	10,71	7	<5
Ejemplo 9	10,69	20	<5
Ejemplo 10	10,83	8	<5
Ejemplo 11	10,84	13	<5
Ejemplo 12	10,67	27	<5

ES 2 661 935 T3

Ejemplos	pH	Contenido de azufre	Contenido de sodio
	(-)	(ppm)	(ppm)
Ejemplo 13	10,55	15	<5
Ejemplo 14	10,65	23	<5
Ejemplo 15	10,88	14	<5
Ejemplo 16	10,68	19	<5
Ejemplo de referencia 17	10,69	17	<5
Ejemplo 18	10,71	20	<5
Ejemplo 19	10,74	21	<5
Ejemplo 20	10,73	22	<5
Ejemplo 21	10,69	24	<5
Ejemplo 22	10,75	19	<5
Ejemplo de referencia 23	10,76	19	<5

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos comparativos	pH	Contenido de azufre	Contenido de sodio
	(-)	(ppm)	(ppm)
Ejemplo de referencia 24	10,79	18	<5
Ejemplo 25	10,80	23	<5
Ejemplo 26	10,45	24	<5
Ejemplo 27	10,49	25	<5
Ejemplo 28	10,38	20	<5
Ejemplo 29	10,41	22	<5
Ejemplo 30	10,39	19	<5
Ejemplo 31	10,42	16	<5
Ejemplo 32	10,44	13	<5
Ejemplo 33	10,50	11	<5
Ejemplo comparativo 1	11,42	583	240
Ejemplo comparativo 2	10,74	9	<5
Ejemplo comparativo 3	10,68	50	<5
Ejemplo comparativo 4	10,74	10	<5
Ejemplo comparativo 5	10,40	87	<5
Ejemplo comparativo 6	10,50	19	<5
Ejemplo comparativo 7	11,40	456	228
Ejemplo comparativo 8	11,02	7	<5
Ejemplo comparativo 9	11,35	706	256
Ejemplo comparativo 10	10,80	9	<5

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos	Características de la batería		
	Capacidad de descarga	Tasa de retención de la capacidad después de 30 ciclos	Cantidad de gases generados
	(mAh/g)	(%)	(ml/g)
Ejemplo 1	187	95,7	0,19
Ejemplo 2	190	95,8	0,18
Ejemplo 3	196	95,2	0,20
Ejemplo 4	186	95,3	0,21
Ejemplo 5	189	95,6	0,22
Ejemplo 6	194	95,3	0,26
Ejemplo 7	186	97,1	0,17
Ejemplo 8	194	95,7	0,22
Ejemplo 9	189	95,8	0,22
Ejemplo 10	188	95,9	0,25
Ejemplo 11	185	97,0	0,31
Ejemplo 12	198	95,2	0,16
Ejemplo 13	187	95,5	0,27
Ejemplo 14	187	96,5	0,23
Ejemplo 15	193	96,7	0,38
Ejemplo 16	204	95,3	0,17
Ejemplo de referencia 17	185	97,6	0,18
Ejemplo 18	202	95,1	0,18
Ejemplo 19	195	97,2	0,16
Ejemplo 20	194	96,5	0,15
Ejemplo 21	203	95,5	0,17
Ejemplo 22	204	95,1	0,19
Ejemplo de referencia 23	202	95,9	0,19

Tabla 2 (continuación)

Ejemplos y Ejemplos comparativos	Características de la batería		
	Capacidad de descarga	Tasa de retención de la capacidad después de 30 ciclos	Cantidad de gases generados
	(mAh/g)	(%)	(ml/g)
Ejemplo de referencia 24	201	96,1	0,18
Ejemplo 25	203	95,3	0,16
Ejemplo 26	179	95,9	0,11
Ejemplo 27	160	97,0	0,11
Ejemplo 28	178	95,8	0,10
Ejemplo 29	177	96,1	0,11
Ejemplo 30	172	96,9	0,13
Ejemplo 31	177	95,8	0,12
Ejemplo 32	176	95,7	0,11
Ejemplo 33	177	95,5	0,10
Ejemplo comparativo 1	192	97,5	1,88
Ejemplo comparativo 2	189	91,1	0,39
Ejemplo comparativo 3	188	90,3	0,38
Ejemplo comparativo 4	191	90,0	0,40
Ejemplo comparativo 5	192	96,0	0,50
Ejemplo comparativo 6	197	93,6	0,46
Ejemplo comparativo 7	206	97,2	1,55

Ejemplos y Ejemplos comparativos	Características de la batería		
	Capacidad de descarga	Tasa de retención de la capacidad después de 30 ciclos	Cantidad de gases generados
	(mAh/g)	(%)	(ml/g)
Ejemplo comparativo 8	202	90,2	0,23
Ejemplo comparativo 9	178	98,6	0,74
Ejemplo comparativo 10	174	94,3	0,13

Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas (Ejemplo 1 y Ejemplo Comparativo 2) se cortaron para medir una concentración de metal en una sección cortada de las partículas mediante STEM-EDX. En el caso en el que el valor de pH de la suspensión no se controló (Ejemplo comparativo 2), no se produjo cambio en la concentración de metal en la superficie de las partículas respectivas dependiendo de la distancia desde la superficie más externa de la misma después de someterse al tratamiento de lavado con agua, como se muestra en la FIG. 4. Por otro lado, en el caso en el que se controló el valor de pH de la suspensión, la concentración de metal en la superficie de las partículas respectivas se incrementó como se muestra en la FIG. 2. Además, a partir de la imagen micrográfica mostrada en la FIG. 1, se reconoció la formación de la capa que tiene una alta concentración de Al en la superficie más externa de las partículas respectivas, mientras que a partir de la imagen micrográfica mostrada en la FIG. 3 en donde el valor de pH de la suspensión no se controló, no se reconocía la formación de una capa de revestimiento sobre la superficie más externa de las partículas respectivas.

En las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas en los Ejemplos 1 a 16, 18 a 22, 25, 26 y 28 a 33 en las que el valor de pH de la suspensión se controló durante el tratamiento de lavado con agua, se formó sobre la superficie de las partículas respectivas la capa que tiene una elevada concentración de metal anfótero mientras se mantenía un contenido adecuado del metal anfótero en las mismas, obteniéndose así una estructura cristalina estable de las partículas. Como resultado, las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni sirven como un excelente material de electrodo positivo que tiene características del ciclo mejoradas cuando se usa en una batería secundaria.

Además, cuando 20 g de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención se suspendieron en 100 ml de agua durante 10 minutos mientras se agitaba, los contenidos de hidróxido de litio y carbonato de litio en un líquido sobrenadante separado de la suspensión no eran más de 0,25 % en peso y no más de 0,20 % en peso, respectivamente. Por lo tanto, las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención proporcionan un material de electrodo positivo excelente capaz de suprimir una reacción de descomposición de una solución de electrolito mediante componentes alcalinos en condiciones ambientales de alta temperatura y mejorando la generación de gases a partir de la misma.

Además, en la batería secundaria de electrolito no acuoso que usa partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni como sustancia activa del electrodo positivo, la cantidad de gases generados a partir de la misma después de almacenar la batería a 85 °C durante 24 horas no era más de 0,45 ml/g. Por lo tanto, se cree que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni proporcionan un material de electrodo positivo excelente capaz de suprimir una reactividad con una solución de electrolito en condiciones ambientales de alta temperatura y mejora la generación de gases a partir de la misma.

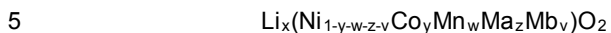
A partir de los resultados anteriores, las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención generan una menor cantidad de gases y pueden presentar excelentes características de carga/descarga en condiciones de alta temperatura cuando se usan en una batería secundaria. Por lo tanto, se reconoce que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni son eficaces como sustancia activa del electrodo positivo para baterías secundarias de electrolito no acuoso.

Aplicabilidad industrial

Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la presente invención son partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que se obtienen dispersando las partículas en agua en el tratamiento de lavado con agua para preparar una suspensión de las mismas y después controlando un valor de pH de la suspensión a 5,0 a 11,0, y en cuya superficie se proporciona una capa que tiene una alta concentración de metal anfótero mientras se mantiene una concentración de metal anfótero adecuada en las partículas. Por lo tanto, las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni pueden proporcionar una batería secundaria de electrolito no acuoso que tiene excelentes características del ciclo y excelentes características de carga/descarga en condiciones de alta temperatura con una menor cantidad de gases generados.

REIVINDICACIONES

1. Partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que tienen una composición representada por la fórmula:



(en la que $0,9 \leq x \leq 1,1$; $0,05 \leq y \leq 0,25$; $0 \leq w \leq 0,25$; $0 < z \leq 0,15$; $0 \leq v \leq 0,03$; Ma es al menos un metal anfótero seleccionado del grupo que consiste en Al, Zn y Sn; y Mb es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en Bi, Sb, Zr, B y Mg),

10 en las cuales las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tienen un área superficial específica BET de 0,05 a 0,8 m²/g; una relación atómica (Ma/Ni) entre una concentración del metal anfótero y una concentración de Ni en una superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni que es de 2 a 6; la concentración del metal anfótero en la superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es mayor que una concentración del metal anfótero en una posición separada de 50 nm desde la superficie más externa hacia un centro de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni, y en las que la concentración del metal anfótero en la superficie más externa de las respectivas partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni es de 5 a 60 % atómico basado en una concentración total de Ni, Co, Mn, el metal anfótero (Ma), Mb y oxígeno.

20 2. Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la reivindicación 1, en las que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tienen un diámetro medio de partícula secundaria de 1 a 30 µm.

25 3. Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en las que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tienen un contenido de hidróxido de litio de no más de 0,25 % en peso, y un contenido de carbonato de litio de no más de 0,20 % en peso.

30 4. Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en las que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tienen un contenido de azufre de no más de 100 ppm y un contenido de sodio de no más de 100 ppm.

5. Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tienen un diámetro medio de partícula primaria de 0,1 a 4 µm.

35 6. Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tienen un área superficial específica BET de 0,05 a 0,8 m²/g.

40 7. Las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni tienen un contenido de sodio de no más de 100 ppm.

45 8. Un proceso para producir las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende:

50 una etapa de lavado con agua para ajustar un valor de pH de una suspensión preparada dispersando las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni en agua a 5,0 a 11,0 agitando; y una etapa de tratamiento térmico de recocido de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni obtenidas sometiendo sucesivamente las partículas obtenidas después de la etapa de lavado con agua a filtración, enjuague y secado, en un intervalo de temperatura de 450 a 850 °C en una atmósfera que contiene oxígeno que tiene una concentración de gas dióxido de carbono de no más de 100 ppm.

55 9. Un proceso para producir partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni como se define en la reivindicación 8, en el que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a tratar mediante el proceso, tienen una relación molar de Li/(Ni + Co + Mn + Ma + Mb) de 1,00 a 1,10, en la que Ma se selecciona de Al, Zn y Sn y Mb se selecciona de Bi, Sb, Zr, B y Mg.

60 10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8 o la reivindicación 9, en el que las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni a tratar mediante el proceso tienen una relación molar de Ma/(Ni + Co + Mn + Ma + Mb) de 0,03 a 0,1, en la que Ma se selecciona de Al, Zn y Sn y Mb se selecciona de Bi, Sb, Zr, B y Mg.

11. Una batería secundaria de electrolito no acuoso que comprende un electrodo positivo que comprende una sustancia activa de electrodo positivo formada a partir de las partículas de óxido de un compuesto de Li - Ni de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

65

12. Un electrodo positivo que comprende las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, un agente conductor y un aglutinante.

5 13. Uso de las partículas de óxido de un compuesto de Li-Ni de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como sustancia activa de electrodo positivo para una batería secundaria de electrolito no acuoso.

FIG. 1

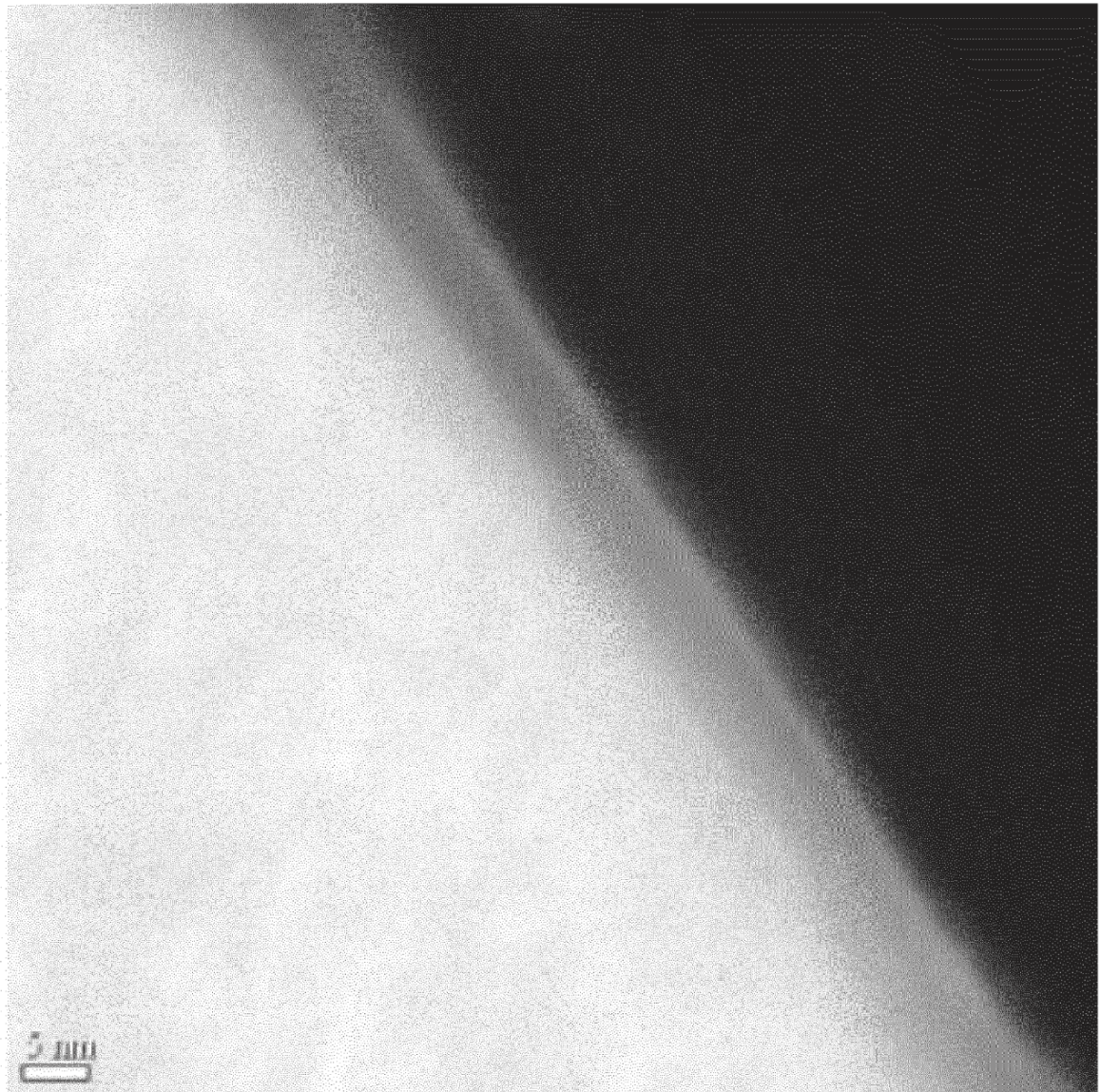


FIG. 2

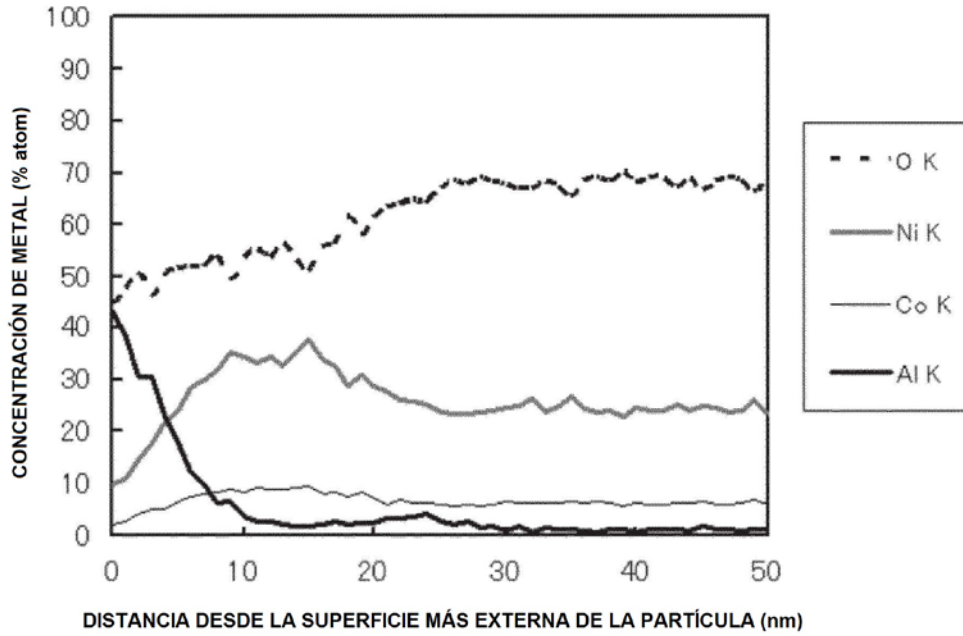


FIG. 3

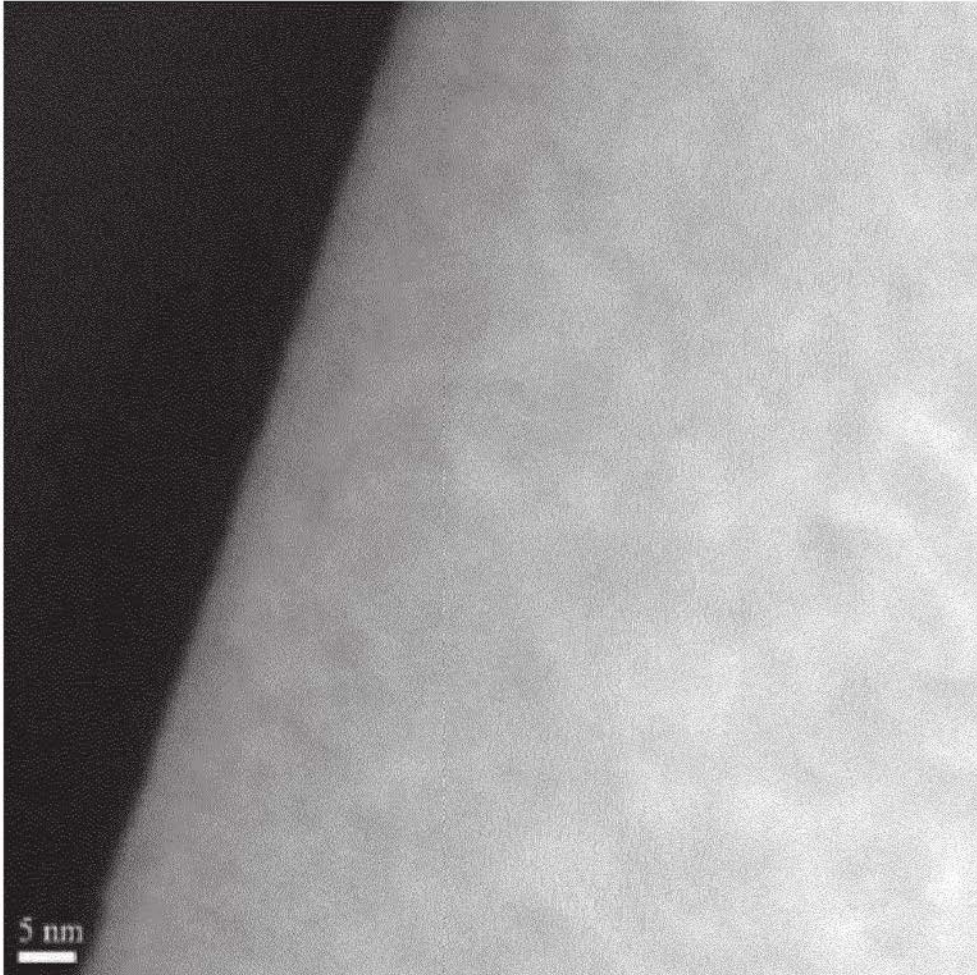


FIG. 4

