

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 804 900**

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: **26.07.2016 PCT/EP2016/067770**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.03.2017 WO17045817**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.07.2016 E 16753593 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3337764**

54 Título: **Partículas de óxido de metal de transición a base de litio-níquel-manganeso, su producción y su uso como material de electrodo**

30 Prioridad:

17.09.2015 DE 102015115691

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

09.02.2021

73 Titular/es:

**ZENTRUM FÜR SONNENENERGIE- UND
WASSERSTOFF-FORSCHUNG BADEN-
WÜRTTEMBERG GEMEINNÜTZIGE STIFTUNG
(100.0%)
Meitnerstrasse 1
70563 Stuttgart, DE**

72 Inventor/es:

**WOHLFAHRT-MEHRENS, MARGRET;
AXMANN, PETER;
WEIRATHER, WOLFGANG;
GABRIELLI, GIULIO y
MANCINI, MARILENA**

74 Agente/Representante:

GARCÍA-CABRERIZO Y DEL SANTO, Pedro María

ES 2 804 900 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

Partículas de óxido de metal de transición a base de litio-níquel-manganeso, su producción y su uso como material de electrodo

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir partículas de óxido de metal de transición a base de litio-níquel-manganeso, las partículas de óxido de metal de transición obtenibles por el procedimiento y su uso como material de electrodo. En particular, la presente invención se refiere a partículas de óxido de metal de transición a base de litio-níquel-manganeso en forma sobrelitiada con una alta densidad de compactación, un procedimiento para su producción y su uso como material de cátodo en baterías de litio.

10

Antecedentes de la invención

Para el uso de baterías de iones de litio, aumentar la densidad de energía es un objetivo de optimización esencial. A nivel material, el potencial de trabajo y la capacitancia específica determinan la densidad de energía. A nivel de la celda, la densidad de empaquetamiento del material activo en polvo también es importante.

15

La capa de óxidos de litio y cobalto LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) y $\text{LiNi}_{0,85}\text{Co}_{0,10}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$ (NCA), que normalmente se usan como material activo del cátodo en celdas comerciales de iones de litio, alcanzan valores de capacitancia específica entre 150 y 180 mAh/g, la espinela de manganeso-litio LiMn_2O_4 (LMO) se usa con valores prácticos de aproximadamente 110 mAh/g.

20

- Espinelas de alto voltaje de litio-níquel-manganeso

Los óxidos de capa rica en manganeso y litio del tipo $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ (con M generalmente Ni, Co y Mn) se están desarrollando como materiales prometedores de la próxima generación, pero aún no están en uso. En comparación con los materiales usados comercialmente hasta ahora, alcanzan valores de capacitancia específica significativamente más altos de 250-280 mAh/g. Sin embargo, estos valores máximos solo se alcanzan a bajas tasas de corriente. Incluso a una tasa de corriente moderada de 1 C, los valores de capacitancia caen por debajo de 180 mAh/g y entran en el intervalo de los óxidos de capa que ya se usan comercialmente. También contienen el costoso elemento cobalto. Otra desventaja clara de esta clase de materiales es su inestabilidad estructural: a medida que avanza el ciclo, la estructura de la capa cambia a una estructura cada vez más parecida a una espinela, lo que conduce a una reducción significativa en el potencial de trabajo y, por lo tanto, a una pérdida de densidad de energía. Aún no se han encontrado soluciones.

25

30

Por lo tanto, las partículas de óxido de metal de transición a base de litio-níquel-manganeso del tipo espinela (LNMS) son materiales de electrodo prometedores en baterías de iones de litio. Se caracterizan particularmente por una meseta de alto voltaje de 4,7 V frente a Li/Li^+ . El principio redox de la conversión electroquímica se puede describir para los compuestos de la fórmula $\text{Li}_{1,0}\text{Ni}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$. Se puede intercambiar un ion de litio/electrón por unidad de fórmula, que corresponde a una capacitancia específica de 147 mAh/g. Desde un punto de vista estequiométrico, tanto el contenido de níquel x como el contenido de oxígeno δ pueden variar. La distribución de los estados de oxidación formales y la curva de voltaje electroquímico resultante de los materiales se describe mediante la fórmula $\text{Li}[\text{Ni}^{(II)}_x\text{Mn}^{(III)}_{1-2x+2\delta}\text{Mn}^{(IV)}_{1+x-2\delta}]\text{O}_{4-\delta}$. Dependiendo de x y δ , pueden ocurrir dos mesetas de voltaje: a) una meseta a 4,1 V frente a Li/Li^+ que se puede asignar al par redox Mn(III)/Mn(IV), con una utilización de electrones $(1-2x+\delta)$ /iones de litio por unidad de fórmula; b) una meseta a 4,7 V frente a Li/Li^+ para el proceso redox Ni(II)/(IV) con una utilización de electrones $(2x-2\delta)$ /iones de litio por unidad de fórmula. La fase totalmente sustituida $\text{Li}[\text{Ni}^{(II)}_{0,5}\text{Mn}^{(IV)}_{1,5}]\text{O}_{4,0}$ se obtiene a $x = 0,5$ y $\delta = 0$, con una meseta de voltaje única a 4,7 V frente a Li/Li^+ .

35

40

El voltaje de trabajo del LNMS es mucho más alto que los materiales usados comercialmente y, por lo tanto, contribuye proporcionalmente al aumento de la densidad de energía de la celda. Para explotar completamente la contribución de densidad de energía de los LNMS en la celda de la batería, los materiales usados deben empaquetarse lo más herméticamente posible en la celda. Esto requiere una alta densidad de polvo en particular. Por lo tanto, es importante fabricar los materiales para que tengan una alta densidad de polvo y una distribución adecuada de forma y tamaño. Al mismo tiempo, el procedimiento de producción debe ser económico y simple.

45

- Procedimiento de producción de espinelas de alto voltaje de litio-níquel-manganeso

En la técnica anterior se describen diversos procedimientos de producción para espinelas de alto voltaje de litio-níquel-manganeso.

50

En la **síntesis sol-gel**, las dispersiones coloidales, llamadas soles, se generan a partir de reactivos solubles, que a través del envejecimiento se convierten en una red tridimensional sólida, el gel. El gel es un precursor químico del

producto. Los productos tienen un pequeño tamaño de cristalito, lo que aumenta la capacidad de carga actual y, por lo tanto, es deseable. Al mismo tiempo, tienen una gran área de superficie que, especialmente en aplicaciones de alto voltaje, promueve las reacciones secundarias indeseables. Sin embargo, el procedimiento de producción es muy costoso. Ajustar la escala a estándares técnicos, por lo tanto, no es sensato. Por lo tanto, el procedimiento se usa generalmente en el área puramente científico-experimental.

También se describen **variantes de síntesis de estado sólido** puro, que se usan de diversas maneras en la producción de materiales de batería. Son particularmente importantes en la producción técnica de LiCoO_2 como material de cátodo. En el procedimiento, los óxidos, carbonatos u otros compuestos de partida cristalinos se mezclan y luego se tratan térmicamente. Las partículas usadas generalmente tienen una alta densidad y baja porosidad. Es necesario moler los reactivos individual o conjuntamente para reducir el tamaño de partícula, para asegurar una distribución lo más homogénea posible de las partículas en la mezcla y para acortar las trayectorias de difusión en la etapa de calcinación. A diferencia del procedimiento sol-gel, las partículas usadas son generalmente de tamaño microscópico, por lo que las trayectorias de difusión para la reacción son comparativamente largas. Para acelerar y completar la conversión, las reacciones se llevan a cabo a altas temperaturas, que en el LNMS pueden ser de $800\text{ }^\circ\text{C}$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$. Las temperaturas de calcinación son un parámetro crítico para el LNMS: la espinela de níquel-manganeso tiende a liberar oxígeno de la red a temperaturas superiores a $700\text{ }^\circ\text{C}$. En el procedimiento, se forman fases deficientes en oxígeno, y el óxido de níquel NiO puede separarse de la red como una fase separada. Sin embargo, este procedimiento es reversible. Si una calcinación a alta temperatura es seguida por un procedimiento de curación a $700\text{ }^\circ\text{C}$, el NiO puede disolverse nuevamente en la red y las vacantes de oxígeno se curan. De esta manera, la estequiometría diana deseada puede establecerse nuevamente a nivel cristalino.

Sin embargo, desde un punto de vista técnico, este proceso de curación lleva mucho tiempo y, por lo tanto, es costoso, si no hay defectos en la red que perjudiquen el comportamiento electroquímico. Las muestras obtenidas de esta manera tienen densidades más altas que las del proceso sol-gel y tienen un área superficial específica más baja. Luego, se requieren procesos de molienda para ajustar los materiales a la especificación de tamaño de partícula deseada, lo que a su vez aumenta el coste del proceso técnico. Además, la contaminación no puede excluirse durante el proceso de molienda.

En ambos procedimientos descritos, sol-gel y síntesis en estado sólido, deben usarse materiales de partida altamente puros. Las altas demandas de calidad y pureza de las materias primas aumentan los costes para el suministro de las materias primas.

Además de estos procedimientos, se describen **procedimientos combinados** en los que se produce un precursor, por ejemplo, un carbonato, óxido o hidróxido de metal de transición, que luego se hace reaccionar con cantidades estequiométricas de un compuesto de litio para obtener el producto final. Los requisitos de pureza para los reactivos son menos altos con este procedimiento, ya que las impurezas solubles se eliminan en el proceso de filtración y lavado del precipitado y, por lo tanto, no permanecen en el producto. Dichos materiales esféricos también se describen para la clase de LNMS. Sin embargo, las densidades máximas de polvo alcanzadas por los productos son bajas.

Wang y col. (Journal of Power Sources, 274 (2015) 451-457) describen, en base a un análisis de parámetros, que mediante la precipitación de hidróxidos con la composición $\text{Ni}_{0,25}\text{Mn}_{0,75}(\text{OH})_2$ en presencia de NH_3 se pueden obtener densidades de compactación en el intervalo de $0,7\text{-}1,5\text{ g/cm}^3$. Los aglomerados secundarios están formados por cristalitos primarios en forma de plaquitas, que se disponen en el grano como un castillo de naipes. Esta disposición conduce a la formación de cavidades correspondientes en el grano, que explican los bajos valores de densidad de compactación. Para sinterizar tales partículas en granos densos, tendrían que usarse altas temperaturas; el resultado sería un crecimiento cristalino y una segregación no deseada de NiO .

- Óxidos de metales de transición sobrelitiados

Para su uso en celdas de batería, es regularmente necesario que los electrodos positivo y negativo tengan el mismo estado de carga durante el ensamblaje. Si desea usar el material activo en forma de $\text{Li}[\text{Ni}^{(II)}_{0,5}\text{Mn}^{(IV)}_{1,5}]\text{O}_{4,0}$ y también usar las fases ricas en litio, el contraelectrodo puede ser llevado al mismo estado de carga, por ejemplo, por litación previa. En este caso, ambos electrodos se ensamblarían en un estado parcialmente cargado.

Si la litación previa del ánodo no es fácil de implementar debido a circunstancias técnicas, puede ser útil suministrar el material para la construcción de la celda en forma sobrelitiada $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}^{(II)}_{0,5}\text{Mn}^{(IV)}_{1,5}]\text{O}_{4,0}$ ($0 < x < 1,5$). En este caso, no es necesaria la litación previa del electrodo negativo y el ensamblaje se realiza en un estado completamente descargado. El material sobrelitiado $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}^{(II)}_{0,5}\text{Mn}^{(IV)}_{1,5}]\text{O}_{4,0}$ también puede usarse ventajosamente como un aditivo en celdas con materiales de ánodo como silicio, carbono amorfo u otros materiales comparables que están sujetos a una pérdida inicial irreversible alta. Aquí, el exceso de litio x del material de cátodo se puede usar para compensar las pérdidas en el ánodo. Después de la compensación, el aditivo funciona como material de cátodo en la meseta de alto voltaje en la celda.

Por lo tanto, es importante proporcionar materiales que tengan una alta capacitancia y buena capacidad de carga, y al mismo tiempo fabricarlos para que tengan altas densidades de compactación y una distribución adecuada de

formas y tamaños. Además, es importante proporcionar un proceso con el cual los materiales de alta densidad se puedan convertir fácilmente en su forma sobrelitiada. Además, todas las etapas en el proceso de producción deben ser económicos y técnicamente simples de implementar.

Los materiales de electrodo particularmente prometedores en las baterías de iones de litio son espinelas sobrelitiadas del tipo $\text{Li}_2\text{M}_2\text{O}_4$. Su producción química se basa en la producción de una espinela de la composición de partida LiM_2O_4 . Esto se implementa en un proceso de reducción posterior en presencia de una fuente de litio. Dado que estos compuestos están sujetos a cambios estructurales a temperaturas más altas, se deben seleccionar los reactivos y las condiciones del proceso para que no se exceda la temperatura crítica.

Amine y col. (J. Electrochem. Soc., Vol. 143 (1996) No. 5, 1607-1613) producen un $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ finamente dividido a través de la síntesis sol-gel por descomposición térmica de los acetatos correspondientes. El producto obtenido se hace reaccionar con una solución de yoduro de litio en acetonitrilo. Se requiere un exceso de seis veces de yoduro de litio. La estequiometría del producto se indica con $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. El potencial de trabajo de este material es de 3 V frente a Li/Li^+ . Se alcanza una capacitancia máxima de 170 mAh/g; la capacitancia cae al 75 % de la capacitancia inicial en 30 ciclos. Este procedimiento tiene la desventaja de que se requieren excesos muy altos de yoduro de litio y el uso de disolventes tóxicos. El tiempo de reacción requerido de 13 horas es largo, y los disolventes y el exceso de yoduro de litio deben eliminarse en un procedimiento que requiere mucho tiempo.

West y col. (Electrochimica Acta, Vol. 45 (2000) 3141-3149) producen $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ convirtiendo LiMn_2O_4 en una fusión de yoduro de litio. La reacción dura cinco horas, la temperatura es de 460 °C. Esta temperatura está justo por encima del punto de fusión del yoduro de litio (446 °C). Falta información sobre la producción y especificación del material de partida LiMn_2O_4 . Los materiales que contienen níquel no se describen. En los primeros dos ciclos, se intercambia aproximadamente 1 litio por manganeso. No hay una meseta de 4,7 V. No hay información sobre la estabilidad del ciclo.

Peramunage y col. (J. Electrochem. Soc., Vol. 145 (1998) No. 4, 1131-1136) usan un $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_2\text{O}_4$ como compuesto de partida, que se genera por conversión térmica de MnO_2 con LiOH . Para la litación, el material previamente secado se coloca en hexano seco. Se añaden lentamente cantidades estequiométricas de una solución 2,5 M de butil-litio en hexano con agitación vigorosa. El $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ resultante se lava luego con hexano y se seca. 1,4 Li/Mn_2 se utilizan electroquímicamente, lo que, basado en $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$, corresponde a una capacitancia específica de 198 mAh/g. Aproximadamente el 60 % de esta capacitancia se descarga en una meseta a 4 V frente a Li/Li^+ , después cada 20 % de la capacitancia a 2,8 V y 2,2 V frente a Li/Li^+ .

Park y col. (Electrochemical and Solid-State Letters, 8 (2005) A163-A167) producen un $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ usando un proceso de pirólisis por pulverización ultrasónica a partir de los nitratos metálicos correspondientes. Los autores muestran que $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ en el que la meseta de 3 V se puede ciclar electroquímicamente ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$). No se describe una conversión química o electroquímica en $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

Todos los procedimientos descritos para la litación son muy complejos. Requieren reactivos críticos como el butil-litio, disolventes tóxicos o altas temperaturas y, por lo tanto, no son adecuados para la conversión a gran escala.

Por lo tanto, existe la necesidad de procedimientos para la producción de partículas de óxido de metal de transición a base de litio-níquel-manganeso, en particular partículas de óxido de metal de transición a base de litio-níquel-manganeso sobrelitiadas, que superen las desventajas de los procedimientos descritos en la técnica anterior. En particular, los materiales obtenidos deberían estar formados por pequeños cristallitos para permitir una rápida cinética de carga/descarga; sin embargo, los pequeños cristallitos generalmente requieren bajas temperaturas de conversión y los procesos adecuados para esto generalmente no conducen a las densidades de grano requeridas. Al mismo tiempo, sin embargo, la densidad de grano de los materiales debe ser alta para lograr altos niveles de carga en las celdas. Además, el área superficial específica debe ser baja para suprimir las reacciones secundarias, pero esto solo se logra en la técnica anterior mediante procesos a alta temperatura.

Objetivo de la invención

Por lo tanto, la invención se basa en el objetivo de proporcionar materiales de óxido de metal de transición basados en litio-níquel-manganeso electroquímicamente altamente activos y de alta capacitancia que tienen un pequeño tamaño de cristallito y al mismo tiempo una alta densidad de polvo, y un procedimiento simple, económico y eficiente para su producción.

Resumen de la invención

El objetivo se logra proporcionando un procedimiento para la producción de partículas de óxido de metal de transición a base de litio-níquel-manganeso de acuerdo con la reivindicación 1, proporcionando un procedimiento para la producción de partículas de óxido de metal de transición a base de litio-níquel-manganeso sobrelitiadas de acuerdo con las reivindicaciones 8 y 11, los materiales producidos de acuerdo con las reivindicaciones 12 y 13 producidos mediante estos procedimientos y sus usos como material de electrodo de acuerdo con la reivindicación 14. Los refinamientos preferidos o particularmente convenientes de la invención se especifican en las

reivindicaciones subordinadas.

Breve descripción de las figuras

- Figuras 1a, b: Representación de la morfología de partículas obtenidas en función de la entrada de reactivo (a: visión general en el diagrama característico, b: visión general de la morfología).
- 5 Figura 2: difractograma de rayos X de un precursor de metal de transición libre de litio.
- Figura 3: difractograma de rayos X de partículas de óxido de metal de transición que contienen litio producidas de acuerdo con la invención después de calcinación durante 3 horas a 350 °C y después de calcinación durante 10 horas a 700 °C.
- Figura 4: controlabilidad del tamaño del cristalito por la influencia de la temperatura de calcinación.
- 10 Figura 5: distribución de forma de grano y distribución de formas de cristalito de partículas de óxido de metal de transición producidas de acuerdo con la invención.
- Figuras 6a, b: visión general de la morfología de partículas de las realizaciones ejemplares en función de las concentraciones de NH₃ y NH₄⁺ en las aguas madres después de la precipitación del precursor de metal de transición (a: visión general en el diagrama característico, b: visión general de la morfología).
- 15 Figura 7: imágenes de SEM de las partículas del producto sobrelitiado obtenido en el ejemplo 1.
- Figura 8: difractograma de rayos X del producto de fase pura sobrelitiado obtenido en el ejemplo 1.
- Figura 9: estabilidad electroquímica y comportamiento de carga de un electrodo recubierto con cinta con partículas de óxido de metal de transición producidas de acuerdo con la invención.
- 20 Figura 10: curvas de potencial de Li_{1+x}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄ usadas en forma sobrelitiada, primer ciclo completo cuando se usan ambos niveles de potencial.
- Figura 11: curvas potenciales de Li_{1+x}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄ usadas en la forma sobrelitiada de los ciclos completos 5, 10 y 20.
- Figura 12: comportamiento del ciclo del Li_{1+x}Ni_{0,5}Mn_{1,5}O₄ usado en forma químicamente sobrelitiada
- 25 Figura 13: capacitancia específica de un material sobrelitiado de acuerdo con la invención después de la sobrelitiación electroquímica.
- Figura 14: curvas de potencial cuando se usa el material sobrelitiado de acuerdo con la invención como un aditivo de electrodo para el material compuesto de electrodo en la media celda.
- Figura 15: comportamiento del ciclo del material compuesto de electrodo en la media celda.
- 30 Figura 16: compensación de las pérdidas irreversibles de los ánodos mediante el uso del material compuesto de electrodo en la celda completa.

Descripción detallada de la invención

Sorprendentemente se ha descubierto en la presente invención que las desventajas de la técnica anterior se pueden resolver proporcionando un procedimiento en el que, en una primera etapa, se precipita un precursor de metal de transición libre de litio de una solución acuosa de sales de metal de transición mediante la adición de un hidróxido de metal alcalino y NH₃, en donde el hidróxido de metal alcalino se usa subestequiométricamente en relación con el contenido total de iones de metales de transición en la mezcla de reacción. Al añadir NH₃ a la mezcla de reacción, se logra la precipitación completa a pesar del uso subestequiométrico de iones de hidróxido (iones OH⁻). En particular, es necesario que la concentración de iones de amonio (iones NH₄⁺) obtenidos en la mezcla de reacción después de que se haya establecido el equilibrio químico sea de 0,05 mol/l o más. Como resultado, se puede obtener un precursor de metal de transición libre de litio con una morfología de partículas esféricas o esferoidales y, al mismo tiempo, se puede obtener una alta densidad de compactación, en donde estas propiedades de partículas también se conservan en las fases posteriores del procedimiento o incluso se mejoran. Por lo tanto, es particularmente ventajoso para lograr una morfología de partículas óptima el establecimiento de una relación de iones NH₄⁺ respecto a NH₃ en la mezcla de reacción como se describe a continuación después de establecer un equilibrio químico de la reacción de precipitación.

35

40

45

La presente invención se refiere de este modo a un procedimiento para producir partículas de óxido de metal de transición de fórmula general (1):



en donde M comprende uno o más elementos de Co, Mg, Fe y Zn,

y es un valor de 0 a menos de 0,5,

z es un valor de 0 a 0,1, y

(y+z) es un valor de menos de 0,5,

5 el procedimiento comprende las etapas de:

(a) hacer reaccionar una solución acuosa de sales de manganeso, sales de níquel y opcionalmente una o más sales adicionales de los elementos Co, Mg, Fe y Zn con una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino y NH₃ para precipitar un precursor de metal de transición libre de litio de la mezcla de reacción,

en donde la relación molar inicial de iones OH⁻ respecto a iones metálicos (OH⁻:M²⁺)<1,95 y

10 en donde la concentración de iones NH₄⁺ en la mezcla de reacción después de establecer un equilibrio químico es 0,05 mol/l o más,

(b) aislar y opcionalmente secar el precursor de metal de transición libre de litio precipitado de la mezcla de reacción,

15 (c) hacer reaccionar el precursor de metal de transición libre de litio con una solución acuosa de un compuesto de litio descomponible térmicamente para obtener un precursor de metal de transición que contiene litio, y

(d) calcinar el precursor de metal de transición que contiene litio a una temperatura de 300 °C-800 °C.

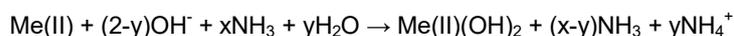
20 De acuerdo con el procedimiento de la presente invención, la producción de los materiales de alta densidad y alta capacitancia de acuerdo con la invención se realiza de este modo a través de varias fases intermedias (a) a (d) y, opcionalmente, (e). En la etapa de procedimiento (a), se produce primero un precursor libre de litio de alta densidad (precursor libre de litio), que posteriormente se aísla en la etapa de procedimiento (b) y se seca opcionalmente. El precursor libre de litio se convierte luego en la etapa (c) por reacción con un compuesto que contiene litio descomponible térmicamente en un precursor que contiene litio de alta densidad (precursor que contiene litio). Las partículas de óxido de metal de transición de acuerdo con la invención se obtienen calcinando el precursor que contiene litio en la etapa (d).

25 Para producir partículas de óxido de metal de transición sobrelitadas, las partículas de óxido de metal de transición, en particular las partículas de óxido de metal de transición que contienen litio obtenidas en la etapa (d), se hacen reaccionar en una reacción en fase sólida por reacción con un compuesto que contiene litio en presencia de un agente reductor.

Etapas de procedimiento (a): producción de un precursor de metal de transición libre de litio

30 La etapa de procedimiento (a) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende en particular la reacción de una solución acuosa de sales de manganeso, sales de níquel y, opcionalmente, otras sales como se describe a continuación con una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino y NH₃ para precipitar un precursor de metal de transición libre de litio de la mezcla de reacción, la concentración de iones NH₄⁺ en la mezcla de reacción después de establecer un equilibrio químico es 0,05 mol/l o más.

35 La ecuación química general de la reacción de precipitación se puede representar de la siguiente manera:



En este contexto, x e y deben seleccionarse de modo que se obtengan las concentraciones de NH₃ + NH₄⁺ descritas en el presente documento.

40 El precursor de metal de transición libre de litio se produce, por lo tanto, en un proceso de precipitación a partir de una solución acuosa de sales de manganeso, sales de níquel y opcionalmente otras sales de los elementos Co, Mg, Fe, Zn y opcionalmente Al, V, Cr, Ti, Cu, Be, Ca, Sr, Ba y La. Al establecer una estequiometría apropiada de los reactivos, se pueden obtener precursores de metales de transición libres de litio de la fórmula general (3):



45 M se selecciona en particular de uno o más de los elementos Co, Mg, Fe y Zn, y además opcionalmente también Al, V, Cr, Ti, Cu, Be, Ca, Sr, Ba y La, y es un valor de 0 a menos de 0,5, z es un valor de 0 a 0,1 e (y+z) es un valor menor que 0,5. En una realización preferida, y es de 0 a 0,2, de forma particularmente preferente de 0 a 0,1.

En una realización preferida, la concentración de NH₃ en la mezcla de reacción después de establecer un equilibrio químico es de 0,01 a 1,0 mol/l. En particular, por la relación de la concentración de iones NH₄⁺ en la mezcla de

reacción después de establecer un equilibrio químico de 0,05 mol/l o más en combinación con la concentración de NH_3 de 0,01 a 1,0 mol/l se puede obtener una forma de grano esférica o esferoidal ventajosa con alta densidad de compactación al mismo tiempo.

5 Después de establecer un equilibrio químico, la concentración de iones NH_4^+ en la mezcla de reacción es preferentemente de 0,07 a 0,25 mol/l, de forma particularmente preferente de 0,08 a 0,20 mol/l.

Después de establecer un equilibrio químico, la concentración de NH_3 en la mezcla de reacción es preferentemente de 0,05 a 0,75 mol/l, de forma particularmente preferente de 0,07 a 0,5 mol/l, de la forma particularmente más preferente de 0,1 a 0,3 mol/l, en donde las combinaciones con la concentración de iones NH_4^+ en la mezcla de reacción mencionada anteriormente son particularmente preferidas.

10 De forma alternativa, la concentración de iones NH_4^+ obtenidos después del establecimiento de un equilibrio químico y la concentración de NH_3 en la mezcla de reacción también se pueden definir especificando las entradas correspondientes de reactivo. La concentración de iones NH_4^+ descrita anteriormente y la concentración de NH_3 en la mezcla de reacción después de establecer un equilibrio químico resultan de la relación molar inicial de iones OH^- respecto a iones metálicos ($\text{OH}^-:\text{M}^{2+}$) y la relación molar inicial ($[\text{OH}^-+\text{NH}_3]:\text{M}^{2+}$).

15 La relación molar inicial de iones OH^- respecto a iones metálicos ($\text{OH}^-:\text{M}^{2+}$) es $<1,95$, preferentemente entre 1,5 y 1,9. Para lograr una precipitación completa a pesar de este uso subestequiométrico de iones OH^- , se añade NH_3 a la mezcla de reacción en una cantidad tal que la relación molar ($[\text{OH}^-+\text{NH}_3]:\text{M}^{2+}$) >2 , preferentemente de 2,1 a 2,5. La influencia de la relación molar inicial de iones OH^- respecto a iones metálicos sobre la morfología de partículas de partículas de óxido de metal de transición producidas por el procedimiento de acuerdo con la invención se muestra
20 en la figura 1 usando realizaciones ejemplares. El precursor de metal de transición libre de litio se precipita de la mezcla de reacción mediante la adición de un hidróxido de metal alcalino. El hidróxido de metal alcalino se selecciona particularmente de hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de litio (LiOH) o mezclas de los mismos, prefiriéndose el hidróxido de sodio.

25 Las sales usadas en la etapa (a) no están particularmente limitadas siempre que las sales tengan buena solubilidad en agua. Se prefieren los nitratos y los sulfatos, se prefieren particularmente los nitratos, en donde mezclas de nitratos, sulfatos u otras sales, opcionalmente, también son posibles.

La conversión en la etapa (a) se puede llevar a cabo en cualquier recipiente de reacción o reactor. La reacción puede llevarse a cabo de manera estacionaria, semicontinua o continua. La reacción se lleva a cabo preferentemente en un reactor de funcionamiento continuo, tal como, por ejemplo, un reactor agitado de
30 funcionamiento continuo. La realización en un reactor de funcionamiento continuo permite establecer flujos de volumen constante de una manera particularmente eficiente para obtener la estequiometría de producto deseada. En particular, la implementación en un reactor de funcionamiento continuo permite la configuración simple de parámetros de reacción, tales como temperatura, velocidad de agitación y tiempo de permanencia, para poder influir en el curso de la reacción de precipitación, si es necesario. Como resultado, se puede obtener un producto
35 químicamente definido con propiedades ventajosas como la morfología de partículas y la densidad de compactación de una manera particularmente eficiente. Además, la concentración de iones NH_4^+ y NH_3 en la mezcla de reacción de las aguas madres se puede determinar después de que el sólido se haya separado, y por lo tanto también durante el funcionamiento del reactor.

40 La temperatura de reacción, en particular cuando se lleva a cabo la reacción en un reactor de funcionamiento continuo o semicontinuo, es generalmente de 35 a 90 °C, más preferentemente de 45 a 75 °C, y de forma particularmente preferente de 55 a 65 °C.

En particular, cuando se lleva a cabo la reacción en un reactor de funcionamiento continuo o semicontinuo, es necesario esperar a que se establezca un equilibrio químico antes de determinar la concentración de iones NH_4^+ y NH_3 en la mezcla de reacción. El equilibrio químico generalmente se establece dentro de 6 tiempos de permanencia, que, dependiendo del tamaño y la disposición del reactor y el volumen de adición, corresponde a un período de 6 a
45 18 horas, en particular de 10 a 14 horas. El tiempo de permanencia se define por el período de tiempo en el que un volumen definido de líquido se mantiene, es decir "permanece" en un reactor. Si el reactor tiene un volumen de x litros, el tiempo de permanencia corresponde al tiempo en el que se han añadido x litros de soluciones de partida totales, es decir en el que el volumen del reactor una vez fue reemplazado por la entrada de soluciones de reactivo, por lo que no se tiene en cuenta ninguna mezcla posterior que pueda ocurrir. Con un ajuste de equilibrio habitual en
50 6 tiempos de permanencia, el ajuste de equilibrio de 6 h corresponde a un tiempo de permanencia de 1 h y el ajuste de equilibrio de 18 h corresponde a un tiempo de permanencia de 3 h.

Dependiendo del tipo y tamaño del reactor y agitador usados, las velocidades de agitación habituales están entre 200 y 1500 rpm, en particular entre 500 y 1000 rpm.

55 Las concentraciones molares de los reactivos usados generalmente se eligen de manera que el contenido de sólidos obtenido esté entre el 5 y el 20 % en peso, preferentemente entre el 10 y el 15 % en peso, basado en el peso total de la mezcla de reacción, siendo el contenido máximo de sólidos aproximadamente el 20 % en peso. El % está

limitado por las concentraciones de saturación de las soluciones de reactivo.

La reacción de precipitación en la etapa (a) generalmente tiene lugar bajo una atmósfera de gas protector, tal como, por ejemplo, bajo una atmósfera de nitrógeno o una atmósfera de argón. Un procesamiento en el aire puede conducir a la oxidación de los materiales. La presencia de oxígeno puede alterar particularmente la estructura de capas de las partículas formadas en la reacción de precipitación. Esto puede dar como resultado estructuras desordenadas con un difractograma modificado, pero esto generalmente no tiene influencia negativa en la calidad del producto de acuerdo con la invención.

Los precursores libres de litio obtenidos se obtienen generalmente como un precipitado bien aislable, por ejemplo, filtrable. Los precursores libres de litio obtenidos se caracterizan por una estructura de crecimiento esférica o esférica de los cristalitas primarios. Los precursores pueden tener en particular densidades de compactación de $2,0 \text{ g/cm}^3$ o más. Es crucial para la alta densidad que la formación de cristalitas en forma de plaquitas sea limitada y que los cristalitas tridimensionales estén densamente empaquetados en el grano. Los materiales de acuerdo con la invención se distinguen en particular por el hecho de que los cristalitas están compuestos en gran medida por cristales tridimensionales angulares que tienen una forma romboédrica o similar. Estructuralmente, las partículas precipitadas son generalmente un hidróxido mixto con una estructura de brucita, como muestran las muestras procesadas bajo nitrógeno.

Los tamaños de partícula de los precursores libres de litio pueden estar entre $1 \mu\text{m}$ y $40 \mu\text{m}$. La forma puede ser morfología esférica o esférica, o puede tener formas angulares. Las trayectorias de difusión desde la superficie hasta el centro de las partículas más grandes son generalmente de hasta $20 \mu\text{m}$.

Etapa de procedimiento (b): aislamiento y secado opcional del precursor de metal de transición libre de litio

En la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, generalmente se lleva a cabo el aislamiento y, opcionalmente, el secado del precursor de metal de transición libre de litio precipitado en la etapa (a) de la mezcla de reacción. El aislamiento puede llevarse a cabo mediante técnicas convencionales, tales como filtración, por ejemplo, usando un filtro de succión o centrifugación, como resultado de lo cual el sólido obtenido se separa de las aguas madres. El sólido obtenido generalmente se lava, por ejemplo, con agua desmineralizada, y luego se seca. El secado puede tener lugar en un horno convencional, por ejemplo, en un horno de mufla. Las temperaturas están habitualmente entre 50 y $150 \text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente entre 80 y $130 \text{ }^\circ\text{C}$.

Normalmente se obtiene un polvo seco que, sin embargo, también puede contener humedad residual.

En una realización preferida, el secado en la etapa (b) tiene lugar bajo una atmósfera no oxidante, por ejemplo, bajo una atmósfera de nitrógeno o una atmósfera de argón.

Etapa de procedimiento (c): producción de un precursor de metal de transición que contiene litio

La etapa de procedimiento (c) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende hacer reaccionar el precursor de metal de transición libre de litio obtenido en la etapa (b) con una solución acuosa de un compuesto de litio descomponible térmicamente. Como resultado, se puede obtener un precursor de metal de transición que contiene litio.

Para obtener partículas de óxido de metal de transición de la fórmula general (1) mencionada anteriormente, es particularmente necesario que el compuesto de litio usado aquí sea térmicamente descomponible, en donde térmicamente descomponible significa que el compuesto de litio se puede convertir en óxido de litio mediante calentamiento sin producir otros subproductos sólidos a temperatura ambiente. Dichos compuestos de litio descomponibles térmicamente incluyen en particular hidróxido de litio (LiOH), carbonato de litio (LiCO_3) y nitrato de litio (LiNO_3). Debido a la descomposición térmica y la buena solubilidad en agua, se prefiere el hidróxido de litio como compuesto de litio.

El tipo de reacción no está particularmente limitado. El precursor de metal de transición libre de litio obtenido en la etapa (b) generalmente se mezcla con una solución acuosa de hidróxido de litio, y la suspensión obtenida de esta manera se evapora a sequedad. Como resultado, el precursor de metal de transición libre de litio está impregnado con hidróxido de litio. El precursor de metal de transición se seca opcionalmente, pero todavía puede estar presente humedad residual en el producto obtenido. La cantidad de solución de hidróxido de litio generalmente se elige de modo que la relación atómica de Li respecto a (Mn+Ni) sea de aproximadamente 0,5.

Etapa de procedimiento (d): producción de partículas de óxido de metal de transición que contiene litio

La etapa de procedimiento (d) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende en particular la calcinación del precursor de metal de transición que contiene litio obtenido en la etapa (c) a una temperatura de $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a $800 \text{ }^\circ\text{C}$, preferentemente a una temperatura de 500 - $750 \text{ }^\circ\text{C}$. La calcinación se lleva a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno, preferentemente en oxígeno atmosférico, para permitir que los hidróxidos se conviertan en óxido. Opcionalmente, la calcinación también puede realizarse bajo oxígeno enriquecido o bajo oxígeno puro. Opcionalmente, se puede realizar un secado previo a temperaturas de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ antes de la calcinación.

Además, antes de calcinar el precursor de metal de transición que contiene litio obtenido en la etapa (c), el polvo se puede homogeneizar, por ejemplo, usando un molino de polvo.

La calcinación en la etapa (d) puede llevarse a cabo en una, dos o más fases. La calcinación se lleva a cabo preferentemente en dos fases, la primera calcinación a baja temperatura, por ejemplo, de 300 °C a 450 °C, seguida de una segunda fase a una temperatura más alta, por ejemplo, de 450 °C a 700 °C. La calcinación generalmente se lleva a cabo durante un período de 2 a 24 horas, preferentemente de 4 a 12 horas. En el caso de una calcinación de dos o más fases, la primera fase (precalcinación) se lleva a cabo a una temperatura baja, por ejemplo, de 2 a 4 horas, y la segunda o más fases (calcinación final) a una temperatura más alta de 4 a 20 horas, por ejemplo, de 10 a 14 horas.

Debido a las largas trayectorias de difusión y la alta densidad de las partículas, generalmente se requieren altas temperaturas para una reacción completa en reacciones de estado sólido. Sorprendentemente, sin embargo, fue posible mostrar para las partículas de acuerdo con la invención que, a pesar de la alta densidad, incluso con tamaños de partículas muy grandes de las partículas, puede tener lugar una conversión completa a las partículas de óxido de metal de transición de acuerdo con la invención después de un corto tiempo incluso a temperaturas de calcinación muy bajas por debajo de 800 °C, en particular 700 °C o menos.

Puede realizarse una conversión completa del precursor de metal de transición que contiene litio al producto, por ejemplo, a 350 °C en 3 horas. La calcinación en particular produce la estructura de espinela que es ventajosa de acuerdo con la invención. Un ajuste controlado del tamaño del cristalito puede llevarse a cabo directamente en una primera fase de calcinación o por separado en una segunda fase de calcinación. Los productos de acuerdo con la invención son generalmente puros en fase por rayos X. Además de la capacidad de ajuste libre del tamaño del cristalito a través de las condiciones de calcinación elegidas, es decir temperatura de calcinación y tiempo de calcinación, con una alta densidad al mismo tiempo, el procedimiento de acuerdo con la invención se caracteriza por que se pueden evitar altas temperaturas, como resultado de lo cual se puede evitar ventajosamente la formación de fases extrañas de NiO. Por lo tanto, no se requieren altas temperaturas y largos tiempos de curación como en los procedimientos de la técnica anterior. El consumo de energía y los costes de producción se reducen en comparación con los procedimientos de producción descritos en la técnica anterior.

Las partículas de acuerdo con la invención pueden describirse como aglomerados de pequeños cristalitos primarios hasta partículas más grandes (secundarias). La estructura de crecimiento especial de los cristalitos obtenidos en las partículas permite, a pesar de la alta densidad de grano y los tamaños de partículas obtenidos, una conversión rápida y completa en la estructura de espinela preferida incluso a temperaturas muy bajas y tiempos de reacción cortos, como por ejemplo 3 horas a 350 °C. A diferencia de los cristalitos primarios en forma de plaquitas, se logra una estructura de crecimiento de alta densidad de las partículas en la presente invención a través de la forma angular tridimensional especial de los cristalitos primarios. Algunos de los cristalitos pueden describirse mediante formas relacionadas con romboedros o escalenoedros ditrigonales. La morfología de partículas ventajosa obtenida en la reacción de precipitación (etapa (a)) puede conservarse en gran medida mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, como se describió anteriormente. Es decisivo para la alta densidad de compactación obtenida en las partículas de acuerdo con la invención que la formación de cristalitos en forma de plaquitas sea limitada y que se formen preferentemente cristalitos tridimensionales densamente empaquetados en el grano.

Mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se pueden producir partículas de óxido de metal de transición esféricas o esferoidales de alta densidad que tienen alta densidad de compactación y cuyos tamaños de cristalitos primarios se pueden configurar simultáneamente libremente en el intervalo de unas pocas decenas de nanómetros a la escala de micrómetro a través de las condiciones de calcinación, en particular eligiendo la temperatura de calcinación. Esto significa que se pueden establecer tamaños de cristalitos muy bajos y muy altos, independientemente de la densidad de compactación. De este modo, los productos de acuerdo con la invención alcanzan densidades de compactación más altas que las partículas descritas en la técnica anterior. En particular, fue posible demostrar en la presente invención que el precursor libre de litio ya tiene una alta densidad de compactación después de la reacción de precipitación, que se incrementa ventajosamente adicionalmente por la conversión al producto que contiene litio después de la calcinación.

En otro aspecto, la presente invención se refiere de este modo a partículas de óxido de metal de transición de la fórmula general (1) que se pueden obtener mediante el procedimiento descrito anteriormente:



M se selecciona de uno o más de los elementos Co, Mg, Fe y Zn, y además opcionalmente también Al, V, Cr, Ti, Cu, Be, Ca, Sr, Ba y La. y es un valor de 0 a menos de 0,5, z es un valor de 0 a 0,1 e (y+z) es un valor menor de 0,5. En una realización preferida, y es un valor de 0 a 0,2, de forma particularmente preferente un valor de 0 a 0,1.

Las partículas de acuerdo con la invención tienen un tamaño medio de partícula de 1 a 40 μm, preferentemente de 2 a 30 μm.

El tamaño medio de cristalito primario de las partículas de acuerdo con la invención es de 20 a 1000 nm,

preferentemente de 20 a 200 nm.

En particular, la relación entre el tamaño de partícula y el tamaño del cristalito primario está generalmente entre 1000:1 y 20:1, en particular entre 100:1 y 40:1.

5 Se descubrió sorprendentemente que el procedimiento de acuerdo con la invención, como se describió anteriormente, permite obtener partículas de óxido de metal de transición con una alta densidad de compactación, en particular con una densidad de compactación de 2,0 g/cm³ a 2,8 g/cm³, por ejemplo 2,1 g/cm³, 2,2 g/cm³, 2,3 g/cm³ o superior. La densidad de compactación de las partículas de acuerdo con la invención es generalmente de 2,1 a 2,8 g/cm³, en particular de 2,2 a 2,7 g/cm³.

10 La relación del diámetro más grande respecto al diámetro más pequeño de una partícula es 1,8 o menos, en particular 1,4 o menos, preferentemente 1,2 o menos, de forma particularmente preferente 1,1 o menos.

Etapas de procedimiento (e): producción de partículas de óxido de metal de transición sobrelitiadas

15 En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir partículas de óxido de metal de transición sobrelitiadas. En particular, las partículas de óxido de metal de transición obtenidas en la etapa (d) del procedimiento descrito anteriormente se usan como material de partida. Las partículas de óxido de metal de transición sobrelitiadas se pueden producir tanto química como electroquímicamente, prefiriéndose la sobrelitificación química.

- sobrelitificación química (e1)

20 La presente invención se refiere, además, a un procedimiento que comprende la mezcla de las partículas de óxido de metal de transición obtenidas en la etapa (d) del procedimiento descrito anteriormente con un compuesto que contiene litio y un agente reductor, y la conversión de la mezcla en una reacción en fase sólida a una temperatura de 120 °C a 400 °C. La conversión se lleva a cabo generalmente bajo un gas protector, como, por ejemplo, bajo una atmósfera de nitrógeno o argón.

25 En una realización particularmente preferida, la conversión tiene lugar con yoduro de litio. En este caso, el yoduro contenido en yoduro de litio sirve como agente reductor, de modo que se puede prescindir de la adición de un agente reductor adicional. En esta realización, la conversión tiene lugar preferentemente por debajo de la temperatura de fusión del yoduro de litio de 446 °C, de modo que tiene lugar una reacción en fase sólida. La temperatura está preferentemente entre 150 °C y 400 °C, de forma particularmente preferente entre 180 °C y 300 °C.

30 Sorprendentemente, se ha descubierto que cuando se usan las partículas de óxido de metal de transición de acuerdo con la invención, puede tener lugar una conversión rápida y completa al producto sobrelitiado a temperaturas a las que, dependiendo de la posición de los puntos de fusión, todavía está presente una mezcla de polvo puro. Por lo tanto, la conversión se lleva a cabo mediante una reacción en estado sólido a baja temperatura. La reacción de acuerdo con la invención comienza ya a temperaturas inferiores a 150 °C y se desarrolla completamente a temperaturas inferiores a 300 °C, por ejemplo, a 180-200 °C, en un tiempo de reacción corto. El efecto de la conversión rápida incluso a temperaturas por debajo del punto de fusión de los reactivos, en particular por debajo del punto de fusión del yoduro de litio de 446 °C, fue particularmente inesperado porque los reactivos están presentes como una mezcla física de los sólidos puros y no era de esperar que se humedezca. Las partículas de óxido de metal de transición de acuerdo con la invención también están en forma de partículas de alta densidad, en algunas de las cuales hay largas trayectorias de difusión. De este modo, era de esperar que una conversión al producto sobrelitiado, si es que tiene lugar, solo se lleva a cabo después de que se haya excedido la temperatura de fusión de los reactivos, como, por ejemplo, el yoduro de litio. En cambio, también podría lograrse una conversión completa al producto sobrelitiado dentro de un corto tiempo de reacción con los reactivos presentes como una mezcla no homogénea y con diámetros de partícula de las partículas de óxido de metal de transición de acuerdo con la invención > 30 μm.

45 Una ventaja adicional del procedimiento de acuerdo con la invención para producir el producto sobrelitiado es que cuando se usan cantidades estequiométricas de yoduro de litio, se produce una conversión completa sin la aparición de subproductos. Cualquier impureza, como las que pueden ocurrir como resultado de una conversión incompleta o un exceso de yoduro de litio en la mezcla de reactivo, puede eliminarse del producto obtenido mediante lavado con un disolvente adecuado, por ejemplo, con n-hexano.

50 Otra ventaja importante de esta reacción es que el yodo que se forma se recupera completamente y en forma pura. Preferentemente se puede volver a convertir en yoduro de litio por reacción con litio, por ejemplo, en forma metálica, y volver a introducirlo en el proceso. Por lo tanto, no es un producto de desecho que debe eliminarse, sino que en su lugar puede devolverse al procedimiento, de modo que el yodo solo sirva como medio de transporte para el litio.

55 De forma alternativa, las partículas de óxido de metal de transición también pueden hacerse reaccionar con un compuesto que contiene litio, por ejemplo, carbonato de litio o hidróxido de litio, y un agente reductor, por ejemplo, seleccionado de ácido oxálico, ácido fórmico, formaldehído y sus derivados y sales.

La sobrelitaci3n qu3mica como se describi3 anteriormente puede tener lugar en una, dos o m3s fases separadas. El material obtenido despu3s de una primera fase de sobrelitaci3n qu3mica se somete preferentemente a otra sobrelitaci3n (fase 2). El contenido de litio de las part3culas de 3xido de metal de transici3n puede aumentarse ventajosamente adicionalmente llevando a cabo la sobrelitaci3n en dos o m3s fases.

5 - sobrelitaci3n electroqu3mica (e2)

Como alternativa a la sobrelitaci3n qu3mica, la sobrelitaci3n tambi3n puede llevarse a cabo electroqu3micamente. En este contexto, las part3culas de 3xido de metal de transici3n obtenidas en la etapa (d) del procedimiento descrito anteriormente se convierten en un material sobrelitado en un electrolito, como se usa normalmente en bater3as de iones de litio. El electrolito comprende todos los electrolitos usados convencionalmente en celdas electroqu3micas, en particular en bater3as de iones de litio, tales como, por ejemplo, EC:DMC (carbonato de etileno:carbonato de dimetilo, generalmente en una relaci3n en peso de 1:1). El electrolito tambi3n contiene un compuesto conductor adecuado, en particular una sal de litio tal como, por ejemplo, hexafluorofosfato de litio (LiPF₆), que no se considera en el presente documento como una restricci3n.

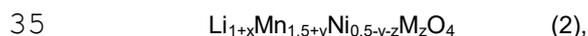
La conversi3n electroqu3mica normalmente tiene lugar a un potencial de generalmente 1,4 V a 4,0 V, preferentemente de 1,5 V a 3,0 V, de forma particularmente preferente de 1,8 a 2,5 V, en donde las part3culas de 3xido de metal de transici3n se convierten electroqu3micamente en un material sobrelitado. Los iones de litio necesarios para la sobrelitaci3n son proporcionados por el contraelectrodo y/o un electrodo sacrificial. La conversi3n al material sobrelitado generalmente tiene lugar, dependiendo del contenido deseado de litio adicional (valor x en la f3rmula general (2), como se describe a continuaci3n), por conversi3n a corriente constante hasta alcanzar el potencial l3mite requerido, por ejemplo 1,5 V frente a Li/Li⁺ como se describi3 anteriormente. La sobrelitaci3n puede ser ventajosamente apoyada adicionalmente por una posterior postlitaci3n potencioest3tica despu3s de que se haya alcanzado el potencial l3mite. Si es necesario, la conversi3n al material sobrelitado tambi3n puede estar precedida por una activaci3n por deslitaci3n parcial o completa del material. Este proceso tambi3n se puede realizar electroqu3micamente.

25 - Part3culas de 3xido de metal de transici3n sobrelitadas

La morfolog3a de part3culas descrita para las part3culas de 3xido de metal de transici3n tambi3n se retiene en las part3culas sobrelitadas, que tambi3n tienen una morfolog3a esf3rica o esferoidal con una alta densidad de compactaci3n, como se describi3 anteriormente para las part3culas de 3xido de metal de transici3n, en donde la densidad de compactaci3n puede aumentar a3n m3s. Adem3s, las part3culas sobrelitadas se caracterizan por una alta actividad electroqu3mica.

Por lo tanto, la presente invenci3n tambi3n se refiere a part3culas de 3xido de metal de transici3n sobrelitadas de f3rmula general (2) que pueden prepararse mediante el procedimiento de acuerdo con la invenci3n.

El procedimiento descrito anteriormente proporciona part3culas de 3xido de metal de transici3n de la f3rmula general (2):



en donde x es un valor de $0 < x < 1,5$,

M se selecciona de uno o m3s de los elementos Co, Mg, Fe y Zn, y adem3s opcionalmente tambi3n Al, V, Cr, Ti, Cu, Be, Ca, Sr, Ba y La, y es un valor de 0 a menos de 0,5, z es un valor de 0 a 0,1, y (y+z) es un valor menor que 0,5. En una realizaci3n preferida, y es un valor de 0 a 0,2, de forma particularmente preferente un valor de 0 a 0,1.

Las part3culas sobrelitadas de acuerdo con la invenci3n tienen un tama3o medio de part3cula de 1 a 40 μm , preferentemente de 2 a 30 μm .

El tama3o medio de cristalito primario de las part3culas sobrelitadas de acuerdo con la invenci3n es de 20 a 1000 nm, preferentemente de 20 a 200 nm.

45 En particular, la relaci3n entre el tama3o de part3cula y el tama3o del cristalito primario est3 generalmente entre 1000:1 y 20:1, en particular entre 100:1 y 40:1.

Sorprendentemente, se descubri3 que el procedimiento de acuerdo con la invenci3n, como se describi3 anteriormente, hace posible sobrelitaci3n de part3culas de 3xido de metal de transici3n con una alta densidad de compactaci3n de 2,2 g/cm³ a 3,0 g/cm³, por ejemplo 2,3 g/cm³, 2,4 g/cm³ o superior. La densidad de compactaci3n de las part3culas de acuerdo con la invenci3n es generalmente de 2,3 a 3,0 g/cm³, en particular de 2,4 a 2,8 g/cm³.

Las part3culas tienen una forma de grano esf3rica o esferoidal, en donde la relaci3n del di3metro m3s grande respecto al di3metro m3s peque3o de una part3cula es de 1,8 o menos, en particular 1,4 o menos, preferentemente 1,2 o menos, de forma particularmente preferente 1,1 o menos.

Uso de las partículas de óxido de metal de transición (sobrelitiadas) de acuerdo con la invención

Tanto las partículas de óxido de metal de transición de acuerdo con la invención de la fórmula general (1) como su forma sobrelitiada de acuerdo con la fórmula general (2) son particularmente adecuadas debido a su alta actividad electroquímica como material de electrodo, por ejemplo, como material de cátodo, en particular en baterías de litio, por ejemplo, en baterías de iones de litio.

Las partículas de óxido de metal de transición sobrelitiadas de acuerdo con la invención también son particularmente adecuadas como material de almacenamiento en baterías de litio o como aditivo en materiales de cátodo o materiales de ánodo. Esto permite compensar las pérdidas iniciales irreversibles, en particular cuando se usan electrodos de alta capacitancia. Cuando se usan las partículas sobrelitiadas como material de electrodo, en particular se puede lograr una alta capacitancia y una alta estabilidad del ciclo.

Ejemplos**Métodos de medición****Determinación de la densidad aparente y la densidad de compactación**

La densidad de compactación (sinónimo: densidad de la sustancia compactada) se determinó usando un volúmetro de compactación (STAV 2003, J. Engelsmann AG) de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Para este propósito, la muestra en polvo se colocó en un cilindro de medición y su masa se determinó mediante pesaje. La densidad aparente se determinó primero a partir del cociente de masa y volumen antes de que comenzara la compactación. El cilindro lleno se montó luego en un volúmetro de compactación (STAV 2003, J. Engelsmann AG), en el que se compactó 1500 veces en condiciones constantes. El cociente de la masa de la muestra y el volumen de la muestra después de 1500 compactaciones se usó como la densidad de compactación. Se usó un cilindro de medición de 100 ml, el volumen total fue de 100 ml.

Determinación del tamaño de cristalito primario

El diámetro de los cristalitos primarios de las partículas se determinó usando el método de Pawley usando los anchos de reflexión de un difractograma de rayos X.

Determinación del tamaño de partícula y distribución del tamaño de partícula

El tamaño de partícula y la distribución del tamaño de partícula (D10, D50, D90) se determinaron mediante medición por difracción láser. A menos que se indique lo contrario, todos los tamaños se refieren al diámetro de partícula. El valor D50 indica el tamaño medio de partícula. D50 significa que el 50 % de las partículas son más pequeñas que el valor especificado. En consecuencia, D10 y D90 significan que el 10 y el 90 % de las partículas son, respectivamente, más pequeñas que el valor especificado.

Determinación de la morfología de las partículas

La morfología de las partículas se determinó usando imágenes microscópicas electrónicas de rayos X de las partículas. Las partículas se proyectaron en un plano y el diámetro más pequeño y más grande de las partículas se determinaron en la proyección.

Ejemplo 1**a) Producción del precursor de metal de transición libre de litio (etapa preliminar)**

La producción se llevó a cabo en un reactor agitado de funcionamiento continuo. Para este propósito, se introdujeron tres soluciones diferentes (sal metálica, solución cáustica, NH_3) con flujo de volumen constante en paralelo en un reactor lleno de agua desmineralizada, donde se mezclaron completamente. La sal metálica y la solución cáustica reaccionaron para formar un precipitado insoluble. Paralelamente a la adición, se descargó un volumen correspondiente de la suspensión formada desde el espacio del reactor a través de un desbordamiento. Después de 6 tiempos de permanencia, el reactor había alcanzado un equilibrio estable y se inició el muestreo. Las condiciones de reacción fueron como se indican en la **tabla 1**.

La suspensión se recogió y luego se filtró en un filtro de succión. El sólido se separó de las aguas madres y luego se lavó sin sal neutra con agua desmineralizada. Las aguas madres se examinaron químicamente y se determinaron las concentraciones de NH_4^+ , NH_3 y OH^- . Las concentraciones determinadas se indican en la **tabla 2**.

El sólido se secó luego a una temperatura de 100 °C. El polvo seco se examinó para determinar la densidad de compactación, la morfología y la composición química como se indica en la **tabla 3**.

La figura 2 muestra el patrón de difracción de rayos X de un precursor libre de litio de acuerdo con la invención con la composición Ni:Mn = 1:3 después de procesamiento bajo nitrógeno y secado a 120 °C. La estructura de brucita es evidente, grupo espacial P-3m1, parámetros de red $a = 3,2715 \text{ \AA}$, $c = 4,7239 \text{ \AA}$, tamaño de cristalito $L_{\text{Vol}} = 110$

nm.

b) Producción de las partículas de óxido de metal de transición de litio-níquel-manganeso (producto 1)

5 La producción se llevó a cabo mezclando el precursor obtenido en a) con una solución de hidróxido de litio y evaporando la suspensión hasta sequedad. La cantidad de solución de hidróxido de litio se eligió de modo que la relación atómica de Li:(Mn+Ni) = 0,5. La mezcla seca de precursor y LiOH se precalcinó a 300 °C durante 3 horas, a menos que se indique lo contrario, y luego se calcinó finalmente a 700 °C durante 12 horas.

Las partículas de metal de transición obtenidas se examinaron para determinar la densidad de compactación, la morfología y la composición química, como se indica en la **tabla 3**.

c) Producción de las partículas de óxido de metal de transición sobrelitiadas (producto 2)

10 5 g de las partículas de óxido de metal de transición que contienen litio obtenidas en b) se mezclaron con 6 g de Lil y se colocaron en un tubo de vidrio con una frita inferior. Se hizo fluir argón seco a través de la muestra a través de la frita inferior. Se usaron cantidades estequiométricas de Lil para que tuviera lugar una conversión completa. La reacción se llevó a cabo en ausencia de humedad, ya que Lil es higroscópico. Se evitó el acceso al oxígeno. El recipiente y la tubería de suministro de gas se calentaron a temperaturas entre 150 °C y 200 °C usando un baño de aceite. El yodo elemental gaseoso I₂ formado durante la reacción se eliminó mediante un lavado con argón. El yodo se cristalizó como un sólido en un dispositivo de enfriamiento y, por lo tanto, se recuperó en forma altamente pura. Los tiempos de respuesta típicos estaban entre 30 minutos y 2 horas. El producto resultante estaba libre de subproductos.

Ejemplos 2 a 4

20 El precursor de metal de transición libre de litio y las partículas de óxido de metal de transición de litio-níquel-manganeso se produjeron como se describe para el ejemplo 1, eligiéndose las condiciones de reacción como se describe en la **tabla 1**. Las concentraciones de NaOH, NH₄⁺ y NH₃ determinadas a partir de las aguas madres se indican en la **tabla 2**. Las partículas de metal de transición obtenidas se examinaron para determinar la densidad de compactación, la morfología y la composición química, como se indica en la **tabla 3**.

Ejemplos comparativos 1 y 2

30 El precursor de metal de transición libre de litio y las partículas de óxido de metal de transición de litio-níquel-manganeso se produjeron como se describe para el ejemplo 1, eligiéndose las condiciones de reacción como se describe en la **tabla 1**. Las concentraciones de NH₄⁺, NH₃ y OH⁻ determinadas a partir de las aguas madres se indican en la **tabla 2**. Las partículas de metal de transición obtenidas se examinaron para determinar la densidad de compactación, la morfología y la composición química, como se indica en la **tabla 3**.

Tabla 1a: reactivos añadidos

	Ni(NO ₃) ₂ /Mn(NO ₃) ₂ (0,25/0,75 [mol/mol])		NaOH		NH ₃	
	Caudal de volumen [ml/h]	Concentración de metal total [mol/l]	Caudal de volumen [ml/h]	Concentración de metal total [mol/l]	Caudal de volumen [ml/h]	Concentración de metal total [mol/l]
Ejemplo 1	186,7	4,228	452,8	3,001	35,5	7,91
Ejemplo 2	121,7	4,451	288,3	3,630	40,0	4,69
Ejemplo 3	230,5	3,802	388,2	3,729	56,4	9,44
Ejemplo 4	220,8	3,652	386,3	3,747	68,0	7,91

Ejemplo comparativo 1	110,2	4,451	533,8	1,908	31,0	9,1
Ejemplo comparativo 2	165,3	4,451	478,7	3,024	31,0	9,1

Tabla 1a (continuación):

	Reactivos añadidos [mol/h]			Proporciones de adición [proporción molar]		
	M(II)	OH ⁻	NH ₃	OH:M	NH ₃ :M	NH ₃ :OH
Ejemplo 1	0,79	1,36	0,28	1,72	0,36	0,26
Ejemplo 2	0,54	1,05	0,19	1,94	0,35	0,33
Ejemplo 3	0,88	1,45	0,53	1,65	0,61	0,42
Ejemplo 4	0,81	1,45	0,54	1,80	0,67	0,46
Ejemplo comparativo 1	0,49	1,02	0,28	2,08	0,58	0,56
Ejemplo comparativo 2	0,74	1,45	0,28	1,97	0,38	0,26

Tabla 1b: parámetros de reacción

	Temperatura [°C]	Velocidad del agitador [rpm]	Tiempo de permanencia [h]	Tiempo hasta el muestreo [h]	Contenido de sólidos
Ejemplo 1	60	900	2	12	10,5
Ejemplo 2	49	900	3	18	10,8
Ejemplo 3	60	900	2	12	11,7
Ejemplo 4	65	900	2	12	10,9
Ejemplo comparativo 1	60	900	2	12	6,5
Ejemplo comparativo 2	60	900	2	12	9,8

5

Tabla 2: concentración de NH₄⁺ y NH₃ en el filtrado

	c NH ₃ [mol/l]	c NH ₄ ⁺ [mol/l]	c OH ⁻ [mol/l]
Ejemplo 1	0,137	0,158	-
Ejemplo 2	0,355	0,049	-
Ejemplo 3	0,500	0,184	-
Ejemplo 4	0,017	0,124	-
Ejemplo comparativo 1	0,364	-	0,075
Ejemplo comparativo 2	0,294	0,021	-

Tabla 3a: composición química del precursor de metal de transición libre de litio

	Li [% en peso]	Mn [% en peso]	Ni [% en peso]	Na [% en peso]
Ejemplo 1	0	49,46	17,41	<0,02

Ejemplo 2	0	49,05	17,54	<0,02
Ejemplo 3	0	48,42	17,73	<0,02
Ejemplo 4	0	49,52	15,87	<0,02
Ejemplo comparativo 1	No determinado debido a la baja densidad de compactación y la falta de esfericidad			
Ejemplo comparativo 2	No determinado debido a la baja densidad de compactación y la falta de esfericidad			

Tabla 3b: composición química de las partículas de óxido de metal de transición que contienen litio (producto I)

	Li [% en peso]	Mn [% en peso]	Ni [% en peso]	Na [% en peso]
Ejemplo 1	3,84	44,32	15,78	<0,02
Ejemplo 2	3,87	46,41	16,92	<0,02
Ejemplo 3	4,04	47,31	16,86	<0,02
Ejemplo 4	4,02	49,42	15,48	<0,02

5 **Tabla 3c: composición química de las partículas de óxido de metal de transición que contienen litio (producto II)**

	Li [% en peso]	Mn [% en peso]	Ni [% en peso]	Na [% en peso]
Ejemplo 1	7,69	45,09	15,81	<0,02
Ejemplo 2	n.d.	n.d.	n.d.	<0,02
Ejemplo 3	n.d.	n.d.	n.d.	<0,02
Ejemplo 4	n.d.	n.d.	n.d.	<0,02
n.d. = no determinado				

Tabla 4: morfología de las partículas

	Versión	D10 [μm]	D50 [μm]	D90 [μm]	Morfología	Densidad de compactación [g/cm^3]
Ejemplo 1	Precursor I	7,7	15,2	27,8	esférica	2,03
	Producto I	n.d.	n.d.	n.d.	esférica	2,45
	Producto II	n.d.	n.d.	n.d.	esférica	2,46
Ejemplo 2	Precursor I	6,4	13,0	26,4	esférica	2,07
	Producto I	7,4	14,4	26,5	esférica	2,28
Ejemplo 3	Precursor I	7,6	14,5	25,4	esférica	2,00
	Producto I	7,4	14,4	26,5	esférica	2,28
Ejemplo 4	Precursor I	n.d.	n.d.	n.d.	esférica	2,01
	Producto I	8,6	22,2	42,7	esférica	2,51
Ejemplo comparativo 1	Precursor I	0,6	6,0	44,1	irregular	1,3

Ejemplo comparativo 2	Precursor I	6,0	11,1	18,9	parcialmente aglomerado	1,34
n.d. = no determinado						

En la figura 6 se muestra una visión general de las morfologías de partículas obtenidas en función de las concentraciones de NH_3 y NH_4^+ en las aguas madres determinadas durante la precipitación.

5 Podría demostrarse que con el establecimiento de una concentración de NH_4^+ en las aguas madres en la reacción de precipitación, se podían obtener partículas de 0,05 mol/l que tienen una morfología esférica con una alta densidad de compactación al mismo tiempo. En contraste con esto, en el ejemplo comparativo 1, en el que se usó NaOH sobreestequiométrico, es decir, los iones OH^- permanecieron en las aguas madres, se obtuvieron partículas de forma irregular con una baja densidad de compactación. En el ejemplo comparativo 2, en el que la concentración de NH_4^+ estaba por debajo de 0,05 mol/l, se obtuvieron partículas no esféricas parcialmente aglomeradas con una
10 baja densidad de compactación.

Ejemplo 5:

Un óxido de metal de transición preparado de acuerdo con el ejemplo 1 se hizo reaccionar con diversas cantidades de LiI. El contenido de litio (1+x) en $\text{Li}_{1+x}\text{M}_2\text{O}_4$ podría ajustarse muy bien a través de la cantidad de yoduro de litio utilizada por el procedimiento descrito para el ejemplo 1. Los productos después de la conversión con LiI todavía mostraron hombros en el difractograma de rayos X en el patrón reflejo, que se pueden ver en particular en el reflejo principal a $18^\circ = 2\theta$.
15

Las estructuras cristalinas se determinaron por difracción de rayos X y se muestran en la tabla 5. Las imágenes microscópicas de las partículas del producto sobrelitiado obtenido en el ejemplo 1 con la densidad de compactación de 2,46 se muestran en la figura 7. El difractograma correspondiente de la fase pura $\text{Li}_2\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ con el grupo espacial 141/amd se muestra en la figura 8.
20

Composición desde ICP	Fases	Grupo espacial	Simetría	Parámetro de red [Å]		Volumen de celda [Å ³]	Tamaño del cristalito [nm]
				a	c		
$\text{Li}_{1,74}\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{1,50}\text{O}_4$	L2MNS	141/amd	tetragonal	5,7529	8,6376	285,88	102
	LMNS	Fd-3m	cúbica	8,1754		546,62	95
$\text{Li}_{1,98}\text{Ni}_{0,49}\text{Mn}_{1,51}\text{O}_4$	L2MNS	141/amd	tetragonal	5,7469	8,6345	285,17	110
$\text{Li}_{2,01}\text{Ni}_{0,49}\text{Mn}_{1,51}\text{O}_4$	L2MNS	141/amd	tetragonal	5,7484	8,6399	285,50	99
$\text{Li}_{2,03}\text{Ni}_{0,50}\text{Mn}_{1,50}\text{O}_4$	L2MNS	141/amd	tetragonal	5,7466	8,6496	285,34	95

Por lo tanto, podría demostrarse que la morfología de partículas esféricas ventajosa de las partículas de acuerdo con la invención se conserva incluso después de la sobrelitiación.

25 Ejemplo 6: Influencia de la temperatura de calcinación sobre el tamaño del cristalito

Las partículas de óxido de metal de transición se produjeron mediante el procedimiento descrito en el ejemplo 1, y se calcinaron a diferentes temperaturas y períodos como se describe a continuación. La influencia de la temperatura de calcinación sobre el tamaño de cristalito de las partículas se determinó por difracción de rayos X.

30 La figura 2 muestra el difractograma de rayos X de partículas de óxido de metal de transición de acuerdo con la invención después de la calcinación durante 3 horas a 350 °C. Al evaluar el difractograma con el método de Pawley, el tamaño del cristalito primario de las espinelas de L vol IB = 15-20 nm resulta de los anchos de reflexión. El patrón de difracción de rayos X muestra un LNMS de fase pura.

35 La figura 3 muestra el difractograma de una muestra de acuerdo con la invención, que se calcinó durante 3 h a 350 °C y una muestra que se calcinó a 700 °C durante 10 h. En comparación con una muestra que reaccionó a una temperatura más baja, los medios anchos de reflexión después de la calcinación a una temperatura más alta son más estrechos, lo que indica el crecimiento de cristalitos. El tamaño del cristalito de acuerdo con el método de

Pawley proporciona valores de 100 a 200 nm.

La capacidad de control del tamaño del cristalito por la influencia de la temperatura de calcinación se muestra en la figura 4. La figura 5 muestra que la estructura de grano especial no cambia como resultado de la conversión térmica.

Ejemplo 7: caracterización del comportamiento electroquímico de partículas de óxido de metal de transición de acuerdo con la invención (producto 1)

Se produjeron partículas de óxido de metal de transición de litio-níquel-manganeso con la composición $\text{Li}_1\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ como se describe en el ejemplo 1 y se determinó su comportamiento electroquímico.

El comportamiento electroquímico de las partículas se analizó usando electrodos aplicados como recubrimiento en sistemas técnicos y que también tienen coberturas de electrodos técnicamente típicas de 15 mg/cm^2 y superiores. La ciclación tuvo lugar en geometría de media celda en celdas de botón de MTI contra litio metálico. Se usó una capa de fibra de vidrio GFA de Whatman como separador, y el electrolito usado fue EC:DMC (1:1) con LiPF_6 1 M como la sal conductora. La ciclación tuvo lugar entre diferentes límites de potencial con un voltaje de corte de carga de 4,9 V y voltajes de corte de descarga de 3,5 V, 2,4 V, 1,9 V y 1,5 V frente a Li/Li^+ . Todas las muestras fueron cargadas a 0,5 C. Para el intervalo de trabajo 3,5 - 4,9 V frente a Li/Li^+ se muestra una prueba de carga con tasas de descarga de C/2 a 5 C, la tasa de C se basa en la capacidad de carga teórica del $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, véase la figura 9. La capacidad de carga y la estabilidad del ciclo de los materiales de acuerdo con la invención son excelentes incluso a altas ocupaciones de electrodos, como se muestra aquí para 15 mg/cm^2 de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

Este intervalo de trabajo corresponde al nivel de trabajo de 4,7 V del material. En el intervalo de trabajo de 4,9-3,5 V, se usan aproximadamente 120 mAh/g. La capacidad de carga es muy alta incluso a 5 C.

Ejemplo 8: caracterización del comportamiento electroquímico de partículas de óxido de metal de transición sobrelitiadas de acuerdo con la invención (producto 2)

Se produjeron partículas de óxido de metal de transición de litio-níquel-manganeso sobrelitiadas con la composición $\text{Li}_{1,6}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ como se describe en el ejemplo 1 y se determinó su comportamiento electroquímico.

El comportamiento electroquímico del material obtenido se muestra en las figuras 10 a 12. Las figuras muestran que la capacitancia específica de los materiales de acuerdo con la invención excede claramente los óxidos de capa ricos en litio usados comercialmente. Las curvas de potencial muestran un comportamiento estable y una alta estabilidad del ciclo con una baja histéresis entre los procesos de carga y descarga, lo que sugiere una cinética rápida. De esta forma, el material sobrelitiado se puede instalar directamente contra un ánodo sin carga.

Ejemplo 9: caracterización del comportamiento electroquímico de partículas de óxido de metal de transición sobrelitiadas producidas electroquímicamente (producto 2)

Se produjeron partículas de óxido de metal de transición de litio-níquel-manganeso como se describe en el ejemplo 1 y luego se convirtieron electroquímicamente en un producto sobrelitiado. Para este propósito, las partículas de óxido de metal de transición se convirtieron en un material rico en litio a potenciales de 2,4 V, 1,9 V y 1,5 V frente a Li/Li^+ en el electrolito como un electrodo y se determinó el comportamiento electroquímico del material sobrelitiado obtenido (figura 13). La composición de los correspondientes se puede determinar a partir de los valores obtenidos para la capacitancia específica de 200 mAh/g (a 2,4 V), 270 mAh/g (a 1,9 V) y 320 mAh/g (a 1,5 V) para los productos sobrelitiados $\text{Li}_{2,18}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{1,84}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ y $\text{Li}_{1,36}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

Si se cicla el material obtenido en el intervalo de trabajo de 4,9-2,4 V frente a Li/Li^+ se usan más de 200 mAh/g de forma reversible con alta estabilidad. Esto ya excede claramente la capacitancia específica del óxido de capa NCA usado comercialmente de 180 mAh/g. La ciclación en el intervalo de trabajo de 4,9 - 1,9 V frente a Li/Li^+ permite el uso de valores máximos para la capacitancia específica de 270 mAh/g. Esto ya excede los valores de alta capacitancia de los óxidos de capa ricos en litio. Con una mayor ciclación en el intervalo de trabajo de 4,9 - 1,5 V frente a Li/Li^+ incluso se puede lograr hasta 320 mAh/g. El material de acuerdo con la invención puede, por lo tanto, usarse como un material de cátodo de alta capacitancia en celdas completas, tanto en forma sobrelitiada como no sobrelitiada.

Ejemplo 10: uso del material sobrelitiado $\text{Li}_{1,6}\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ de acuerdo con la invención como aditivo en cátodos para uso en celdas completas

Si se desea usar las partículas de óxido de metal de transición (producto 1) de acuerdo con la invención electroquímicamente solo en la meseta de alto voltaje, también se puede usar ventajosamente un material sobrelitiado (producto 2) como aditivo para compensar la pérdida inicial irreversible del ánodo usado. Si el uso del material en celdas de alta energía se limita al intervalo de alto voltaje, solo se usa una parte de la capacitancia específica posible, que corresponde a una menor densidad de energía a nivel de celda. En el nivel del módulo, por otro lado, el alto potencial se puede usar ventajosamente: debido al alto potencial de la celda, se deben conectar menos celdas individuales en el módulo para alcanzar el voltaje total deseado. De esta manera, la densidad de energía se recupera a nivel del sistema. Esta variante es particularmente útil si se usan ánodos de alta capacitancia.

Estos generalmente tienen una alta pérdida inicial irreversible.

En la celda completa, los stocks de litio del cátodo y el ánodo están acoplados entre sí. Si el litio se pierde irreversiblemente en un lado, generalmente en el ánodo, el litio ya no está disponible para el proceso electroquímico redox. El material activo en el electrodo positivo ya no está completamente relitiado, solo puede usarse parcialmente. Esto significa mayores requisitos de materiales y costes para el cátodo y una capacitancia reducida para la celda. Si las pérdidas de carga irreversibles en el ánodo pueden compensarse, el material del cátodo puede usarse por completo.

Si solo desea usar la meseta de 4,7 V del material de acuerdo con la invención, puede usarse $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}]\text{O}_4$ sobrelitiado como aditivo. En la primera operación de carga, x litio del aditivo se coloca en una meseta de 3 V y 1 litio en la meseta de 4,7 V. Si se compara la cantidad de carga de x con la pérdida de carga irreversible en el ánodo, la meseta de alto voltaje total se puede usar en la operación posterior. Esto es particularmente importante para los materiales de ánodo tales como el silicio y sus compuestos, así como los carbonos amorfos: sus valores de capacitancia específicos son más altos que los del grafito típico, pero al mismo tiempo tienen una alta capacitancia inicial irreversible.

El uso de un polvo sobrelitiado de acuerdo con la invención se muestra en las figuras 14 y 15. La composición del compuesto del electrodo fue del 90 % en peso de masa activa, así como el 4 % de aglutinante y el 6 % de aditivo conductor. Para compensar las pérdidas irreversibles en el electrodo negativo, se mezcló un $\text{Li}_{1,6}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}]\text{O}_4$ (producto 2 del ejemplo 1) sobrelitiado con el $\text{Li}_{1,0}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}]\text{O}_4$ (producto 1 del ejemplo 1), que además puede aportar 0,6 litio por unidad de fórmula electroquímicamente. La relación de los componentes de la masa activa se eligió de tal manera que la contribución de carga irreversible por área proporcionada en el cátodo corresponda exactamente a la pérdida irreversible en el ánodo.

La figura 14 muestra las curvas de potencial en geometría de media celda. La mezcla de material activo del producto 1 y el producto 2 sobrelitiado se ajustó a una contribución de carga irreversible de 35 mAh/g en el primer ciclo. Esta contribución de carga compensa exactamente la pérdida irreversible del ánodo usado. Se requirió una mezcla del 78 % en peso de $\text{Li}_{1,0}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}]\text{O}_4$ y el 22 % en peso de $\text{Li}_{1,6}[\text{Ni}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}]\text{O}_4$ para ajustar la contribución. La conversión de carga reversible del compuesto del electrodo es de 130 mAh/g. Primer ciclo: pérdida irreversible de 35 mAh/g debido al uso selectivo de un material sobrelitiado en el compuesto del electrodo. La figura 15 muestra el comportamiento del ciclo del material compuesto de electrodo en geometría de media celda.

El electrodo de LMNO-material compuesto de electrodo descrito se cicló contra grafito en una estructura de celda completa. Debido a la compensación de la pérdida de carga irreversible del ánodo de grafito por el cátodo compuesto, la meseta de alto voltaje con LMNO de 130 mAh/g también se puede usar en la construcción de celdas completas.

Datos de la celda:

Cátodo: 15 mg cm^{-2} compuesto, 160 mAh g^{-1} primera carga, 130 mAh g^{-1} en ciclos posteriores

Ánodo: 9 mg cm^{-2} grafito, 310 mAh g^{-1}

Balance: 16% de exceso en el primer ciclo

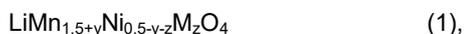
Electrolito: EC: DMC (1:1 % en peso) + 1M LiPF_6

Dependiendo del material usado (cátodo, ánodo) y la contribución de carga requerida, las condiciones deben ajustarse individualmente.

La figura 16 muestra que al compensar las pérdidas irreversibles del ánodo usando el material compuesto de electrodo de acuerdo con la invención, también se puede lograr LMNO de 130 mAh/g en la celda completa, que corresponde a la capacitancia reversible específica de las mediciones de media celda.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de partículas de óxido de metal de transición de fórmula general (1):



5 en donde M comprende uno o más elementos de Co, Mg, Fe y Zn,

y es un valor de 0 a menos de 0,5,

z es un valor de 0 a 0,1, y

(y+z) es un valor menor que 0,5,

comprendiendo el procedimiento las etapas de

10 (a) hacer reaccionar una solución acuosa de sales de manganeso, sales de níquel y opcionalmente una o más sales adicionales de los elementos Co, Mg, Fe y Zn con una solución acuosa de un hidróxido de metal alcalino y NH_3 para precipitar un precursor de metal de transición libre de litio de la mezcla de reacción,

en donde la relación molar inicial de iones OH^- respecto a iones metálicos ($\text{OH}^-:\text{M}^{2+}$) < 1,95 y

15 en donde la concentración de iones NH_4^+ en la mezcla de reacción después de establecer un equilibrio químico es 0,05 mol/l o más,

(b) aislar y opcionalmente secar el precursor de metal de transición libre de litio precipitado de la mezcla de reacción,

20 (c) hacer reaccionar el precursor de metal de transición libre de litio con una solución acuosa de un compuesto de litio descomponible térmicamente para obtener un precursor de metal de transición que contiene litio, y

(d) calcinar el precursor de metal de transición que contiene litio a una temperatura de 300 °C-800 °C.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en la etapa (a) la concentración de NH_3 en la mezcla de reacción después de establecer un equilibrio químico es de 0,01 a 1,0 mol/l.

25 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde en la etapa (a) la concentración de iones NH_4^+ en la mezcla de reacción después de establecer un equilibrio químico de 0,07 a 0,25 mol/l y la concentración de NH_3 en la mezcla de reacción después de establecer un equilibrio químico de 0,05 a 0,75 mol/l.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el hidróxido de metal alcalino en la etapa (a) es hidróxido de sodio.

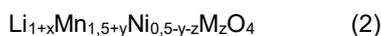
30 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde las sales en la etapa (a) se seleccionan de nitratos y sulfatos.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la reacción en la etapa (a) tiene lugar en un reactor de funcionamiento continuo.

35 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la calcinación en la etapa (d) tiene lugar en una primera etapa a una temperatura de 350 °C a 450 °C y en una segunda etapa a una temperatura de 450 °C a 700 °C.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además la etapa

40 (e1) mezcla de las partículas de óxido de metal de transición obtenidas en la etapa (d) con un compuesto que contiene litio y un agente reductor y hacer reaccionar la mezcla en una reacción en fase sólida a una temperatura de 120 °C a 400 °C para obtener partículas de óxido de metal de transición de la fórmula general (2),



en donde x es un valor de $0 < x < 1,5$,

y M, y y z son como se definen en la reivindicación 1.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la reacción en la etapa (e1) se lleva a cabo con yoduro de litio.

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en donde la reacción en la etapa (e1) tiene lugar a una temperatura de 180 °C a 300 °C.

5 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende además la etapa

(e2) reacción electroquímica de las partículas de óxido de metal de transición obtenidas en la etapa (d) con un contraelectrodo que contiene litio y/o un electrodo sacrificial que contiene litio en un electrolito con un potencial de 1,4 a 4,0 V,

para obtener partículas de óxido de metal de transición de fórmula general (2),



en donde x es un valor de $0 < x < 1,5$,

y M, y y z son como se definen en la reivindicación 1.

12. Partículas de óxido de metal de transición de la fórmula general (1), obtenibles por un procedimiento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,



en donde M, y y z son como se definen en la reivindicación 1,

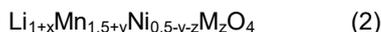
las partículas tienen un tamaño medio de partícula de 1 a 40 μm ,

el tamaño promedio de cristalito primario de las partículas es de 20 a 1000 nm,

la densidad de compactación es de 2,0 a 2,8 g/cm^3 , y

20 las partículas tienen una forma de grano esférica o esferoidal, en donde la proporción del diámetro más grande respecto al diámetro más pequeño de una partícula es 1,8 o menos.

13. Partículas de óxido de metal de transición de la fórmula general (2), obtenibles por un procedimiento como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11,



en donde M, y y z son como se define en la reivindicación 1, y

x es un valor de $0 < x < 1,5$,

las partículas tienen un tamaño medio de partícula de 1 a 40 μm ,

el tamaño promedio de cristalito primario de las partículas es de 20 a 1000 nm,

la densidad de compactación es de 2,2 a 3,0 g/cm^3 , y

30 las partículas tienen una forma de grano esférica o esferoidal, en donde la proporción del diámetro más grande respecto al diámetro más pequeño de una partícula es 1,8 o menos.

14. Uso de partículas de óxido de metal de transición de acuerdo con la reivindicación 12 o 13 como material de electrodo.

35 15. Uso de partículas de óxido de metal de transición de acuerdo con la reivindicación 13 como material de almacenamiento en baterías de litio o como aditivo en materiales de ánodo.

Figura 1a:

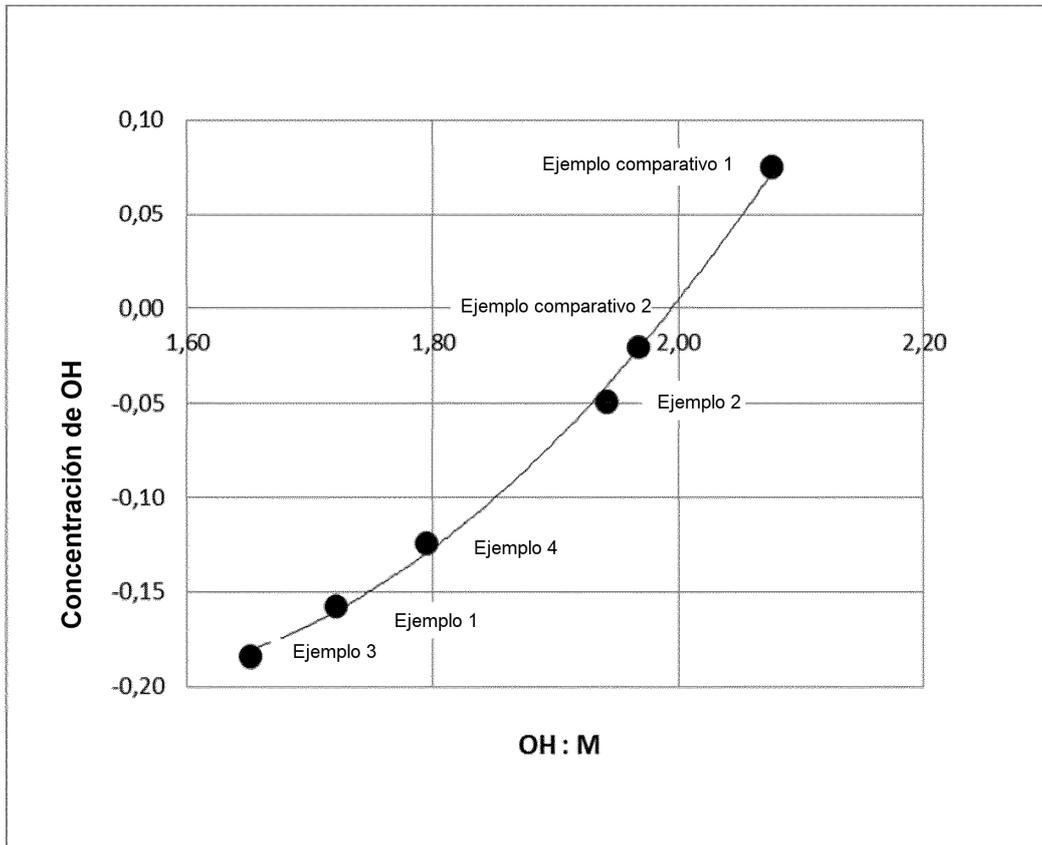


Figura 1b:

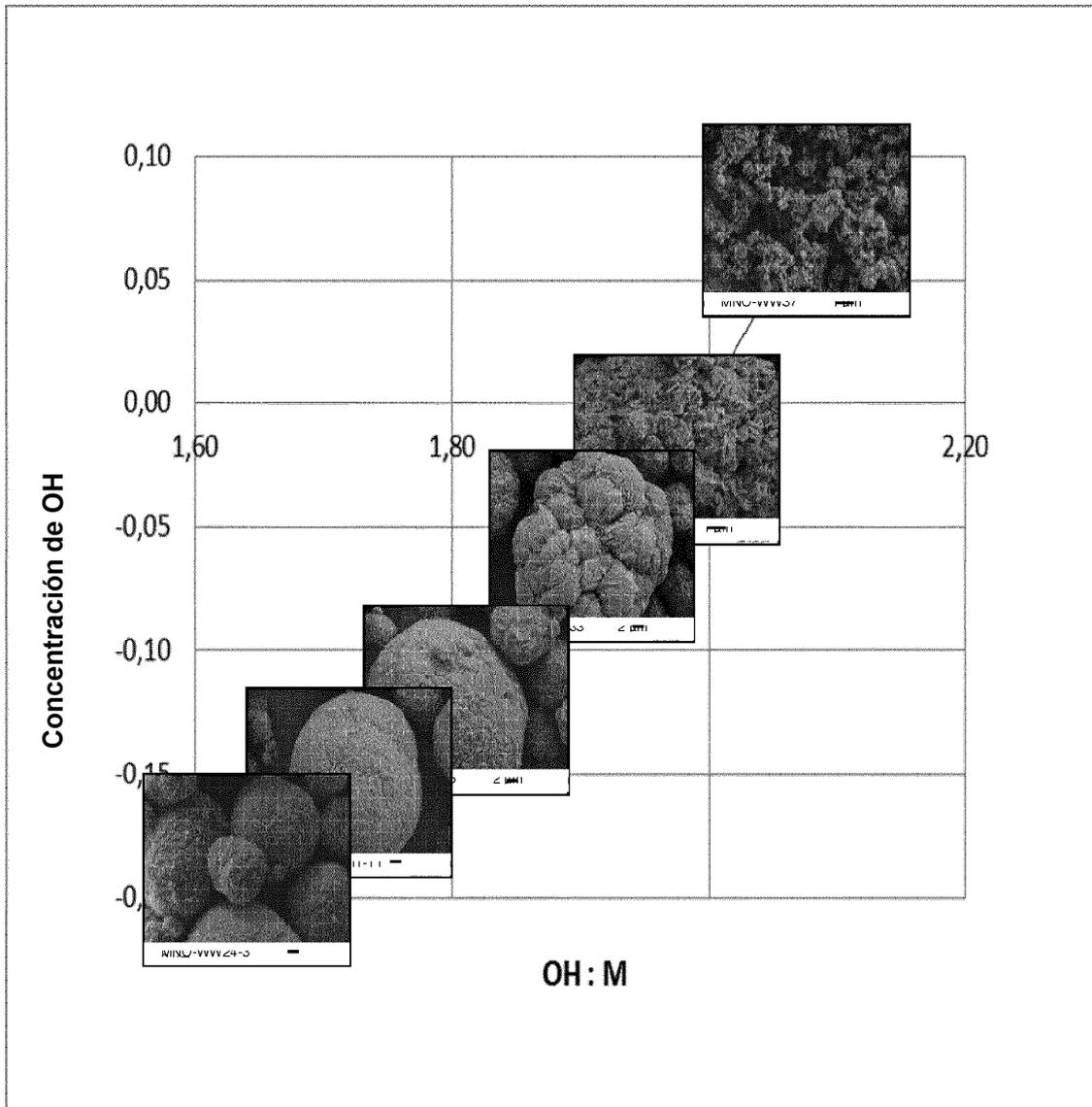


Figura 2:

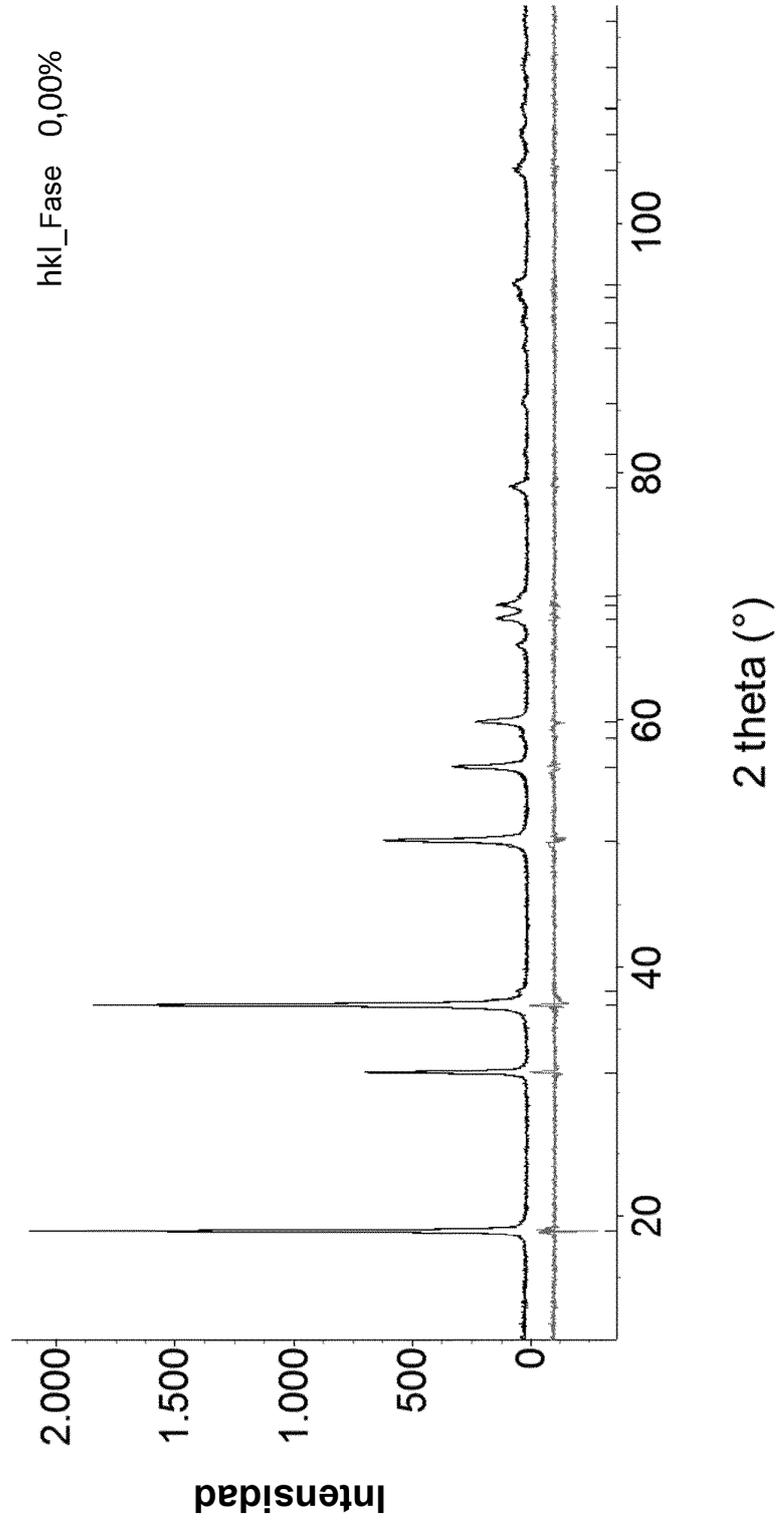


Figura 3:

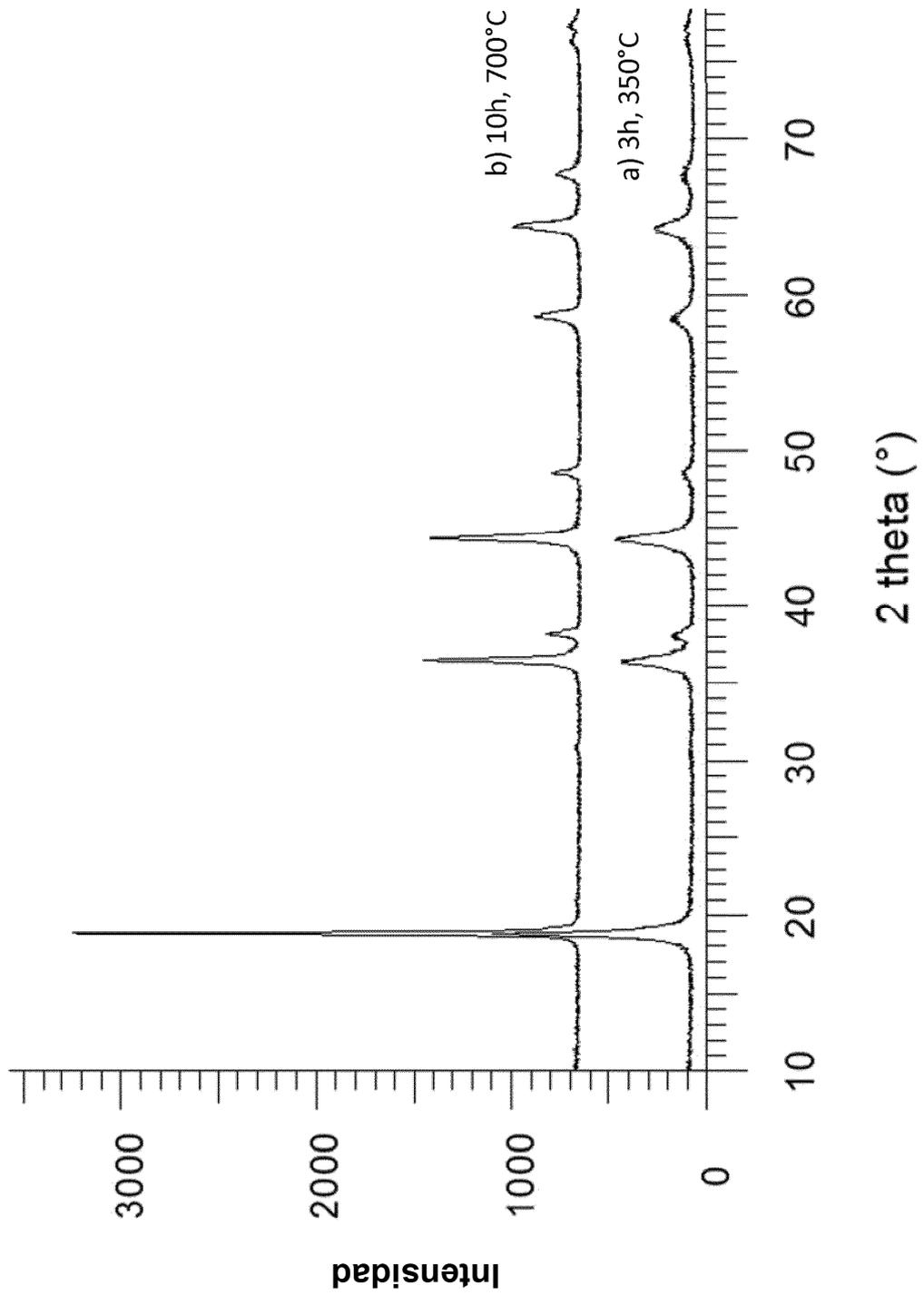


Figura 4:

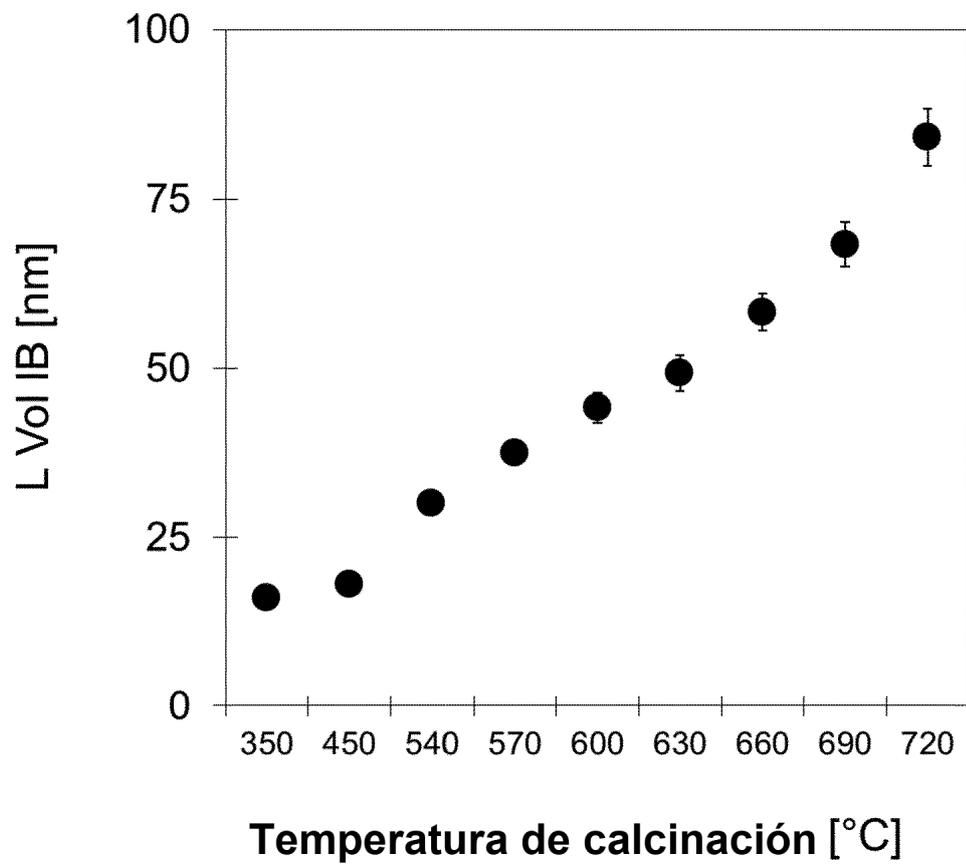
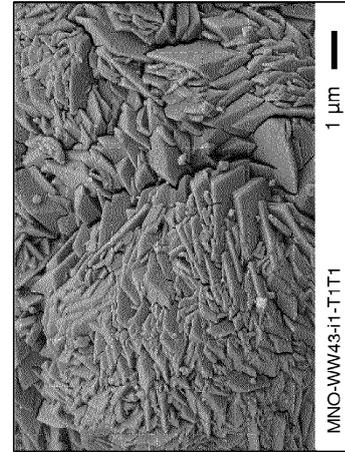
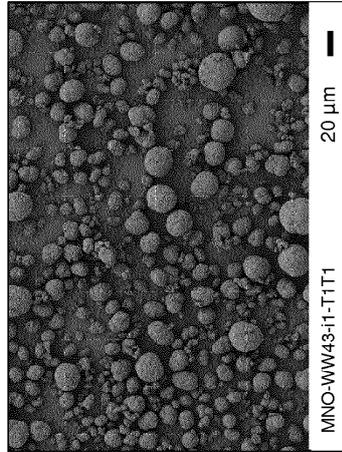
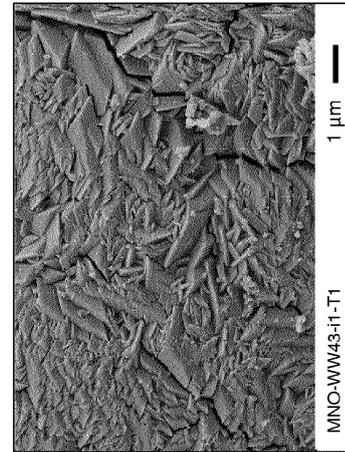
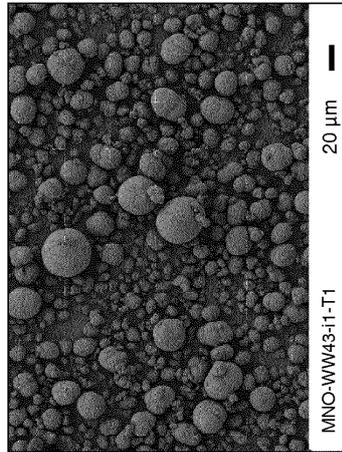


Figura 5:

Producto: 10 h a 700 °C
Estructura de espinela



Producto: 3 h a 350 °C
Estructura de espinela



Precursor: Brucita o estructura
desordenada relacionada después de
la precipitación

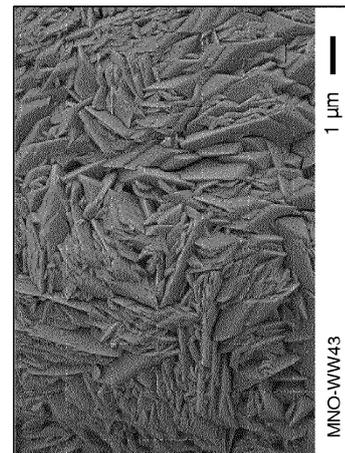
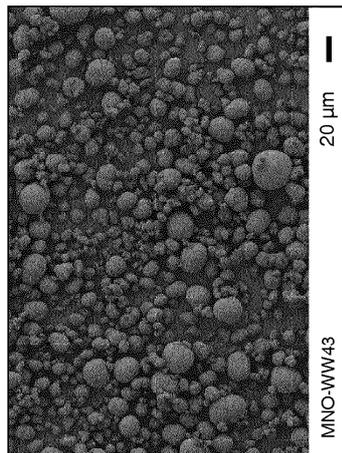


Figura 6a, b:

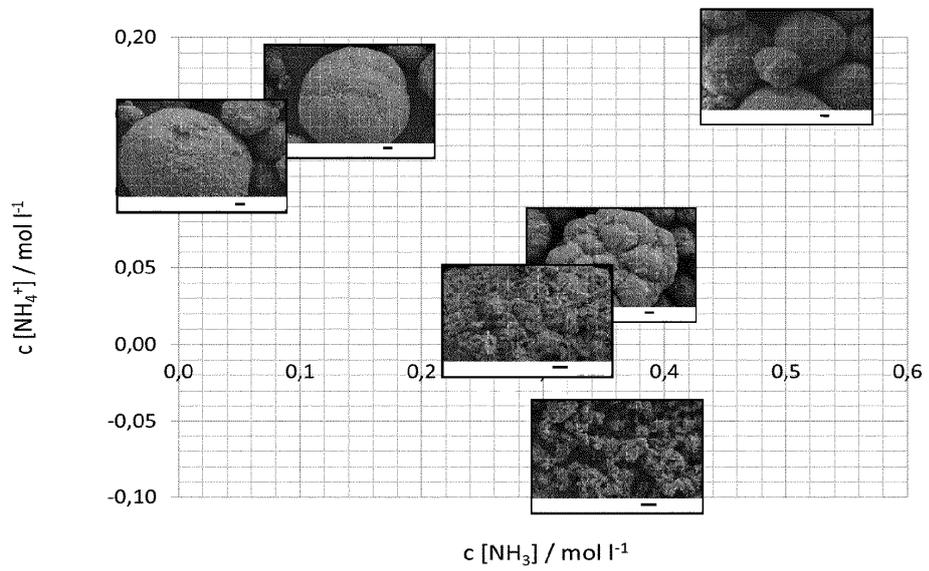
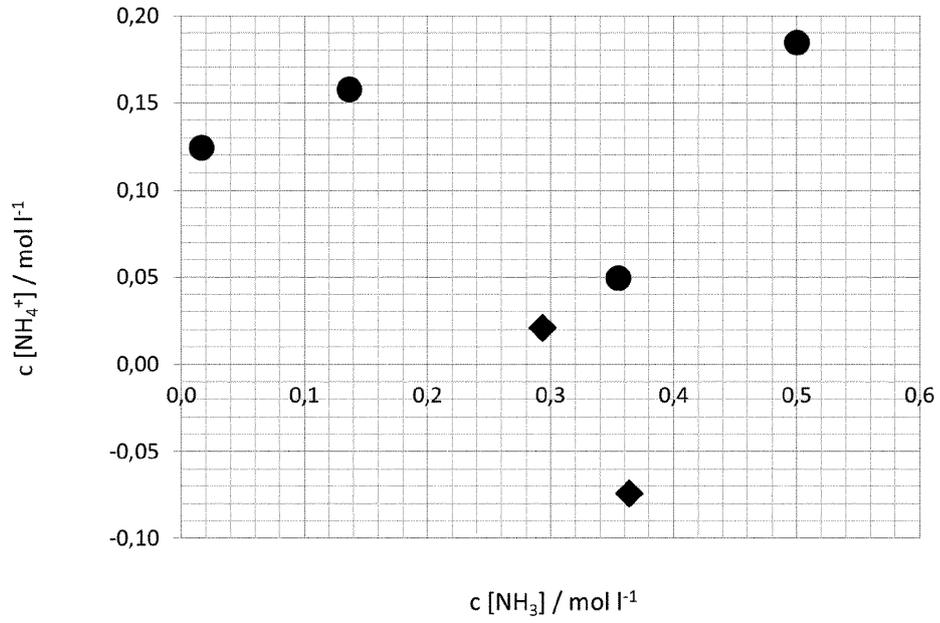


Figura 7:

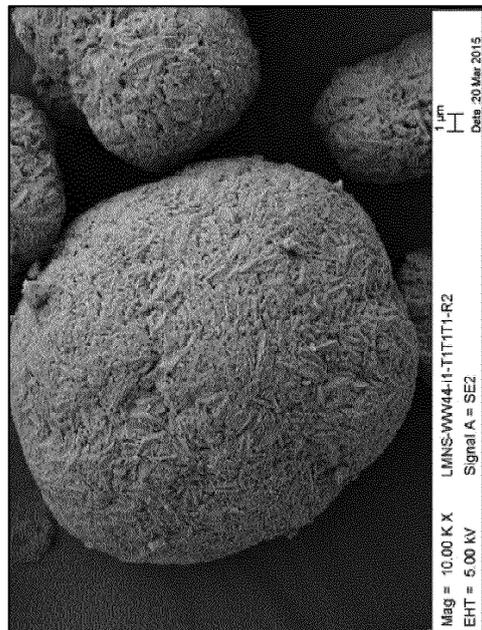
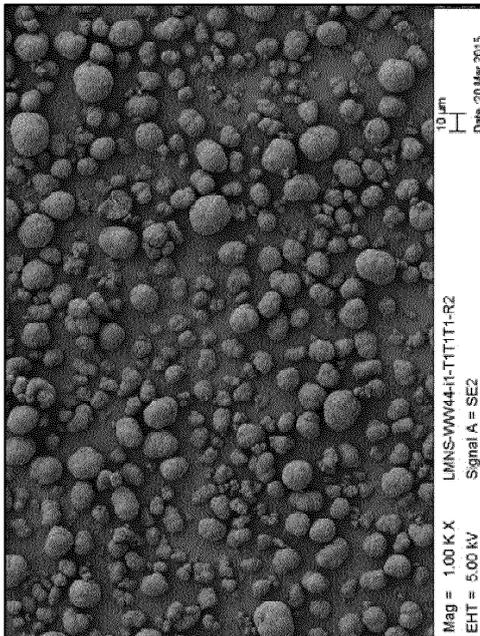
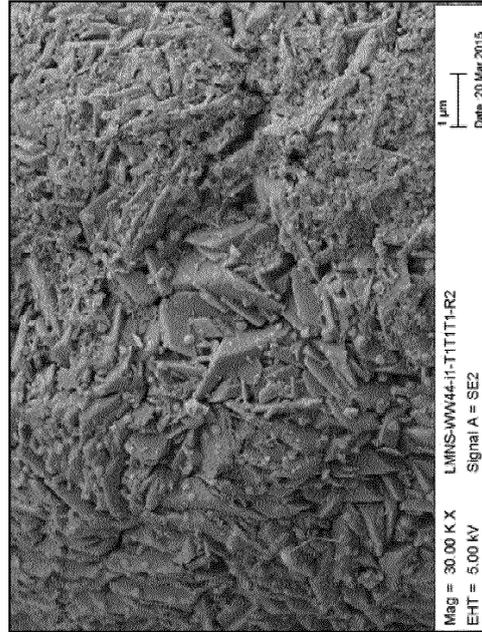
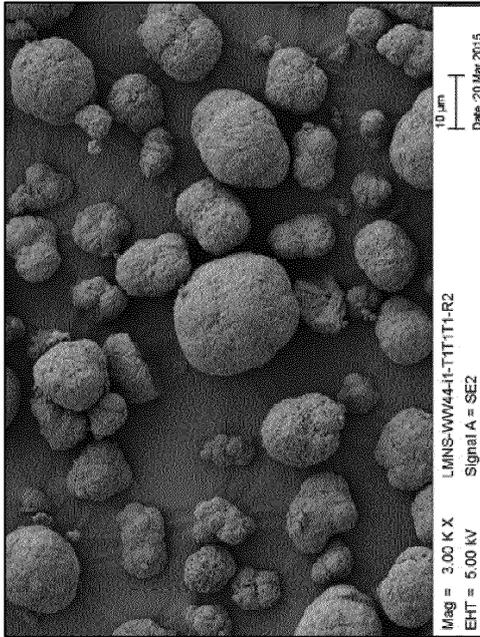


Figura 8:

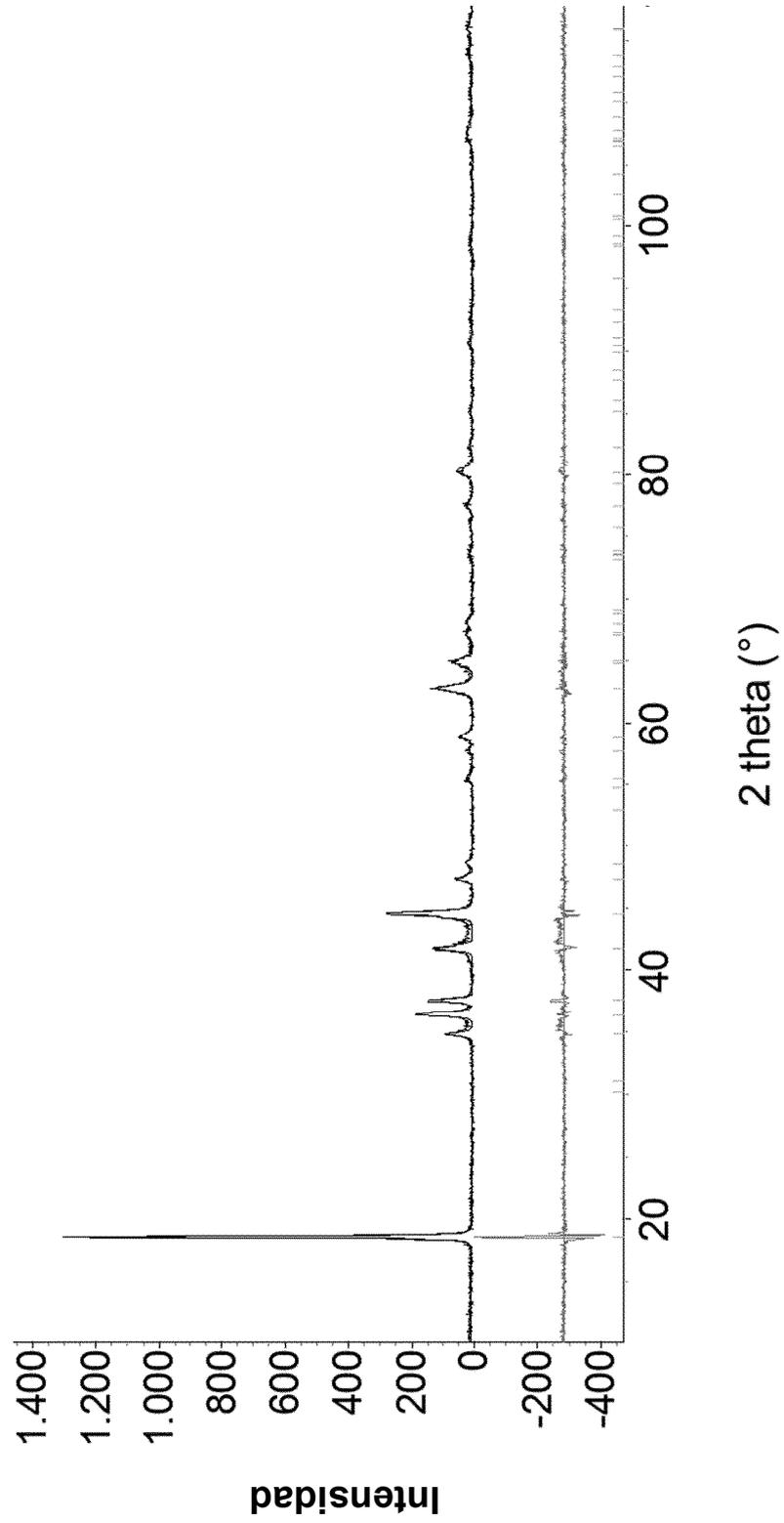


Figura 9:

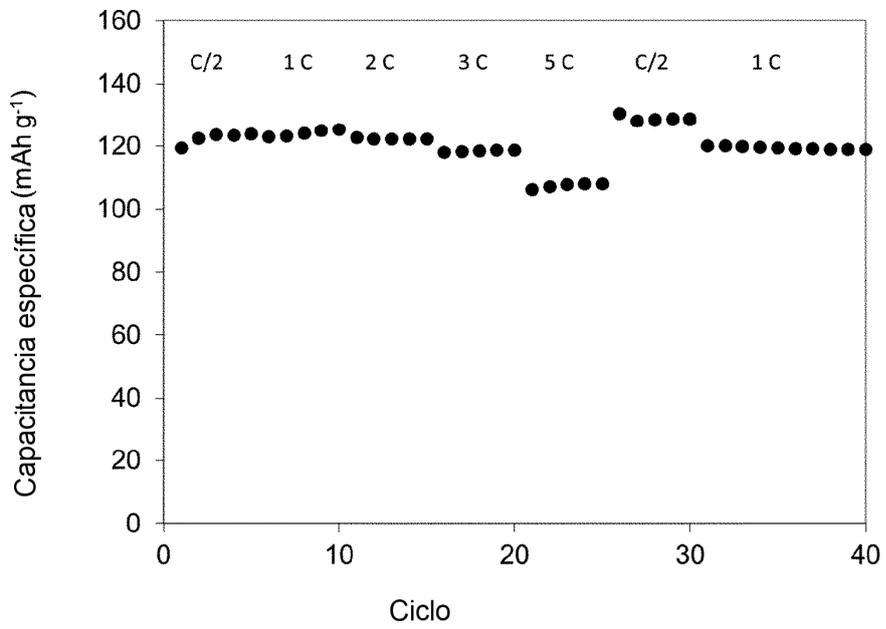


Figura 10:

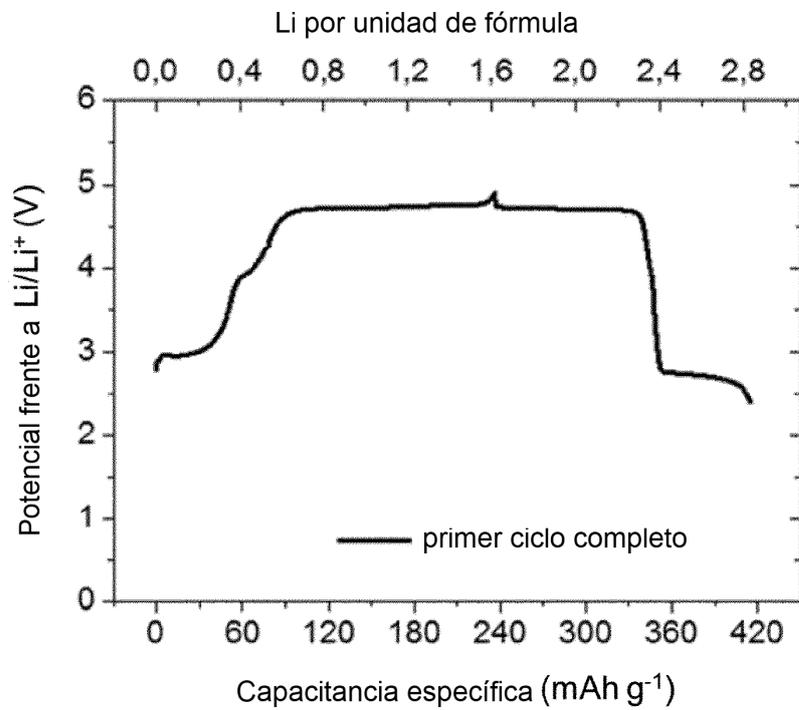


Figura 11:

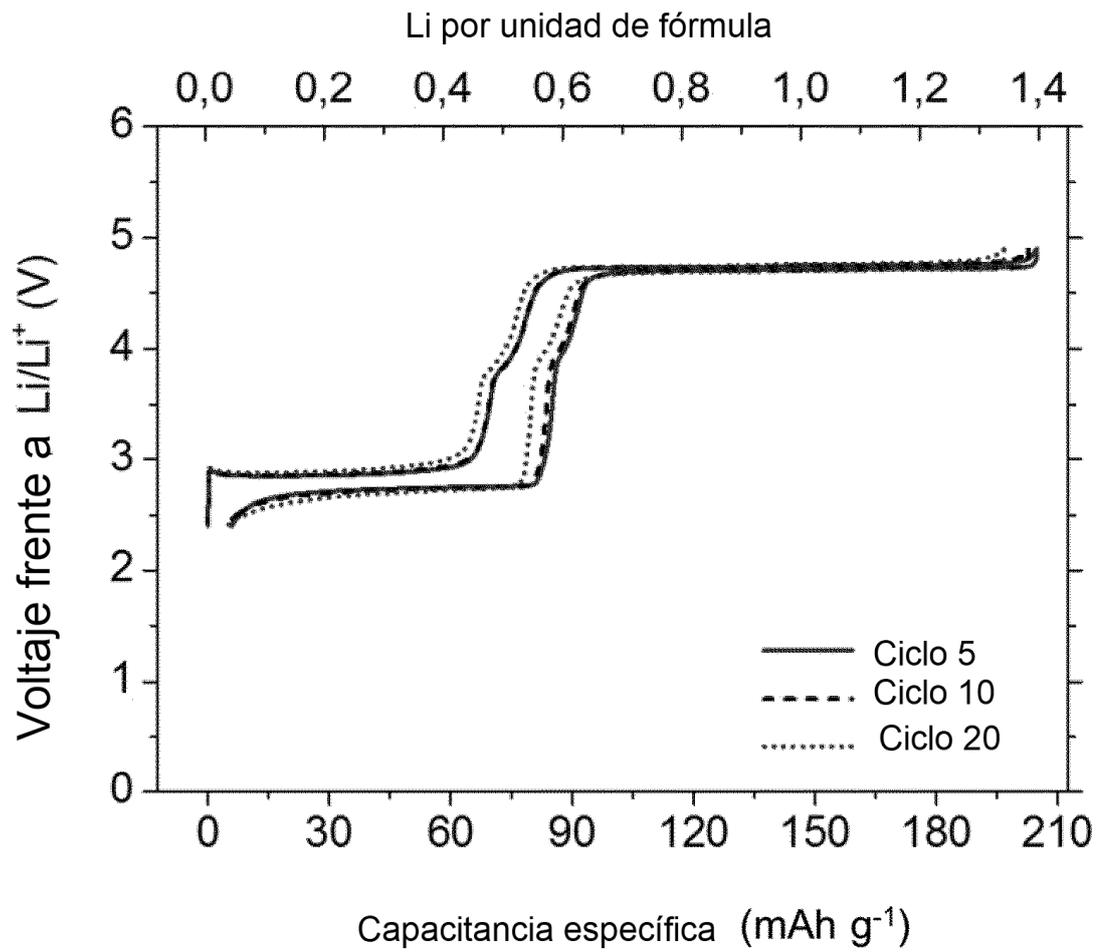


Figura 12:

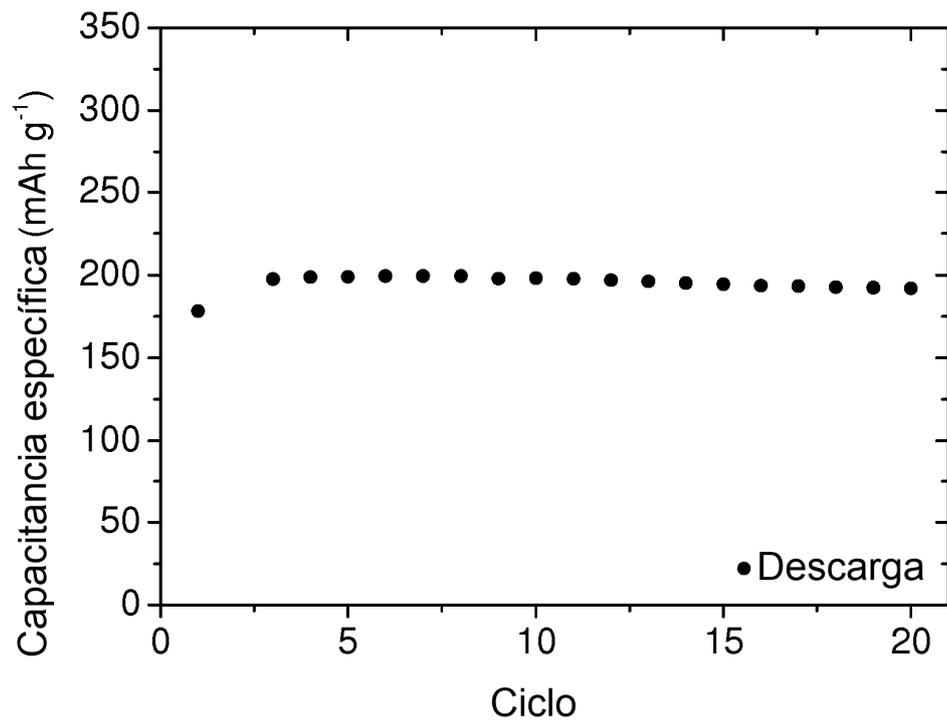


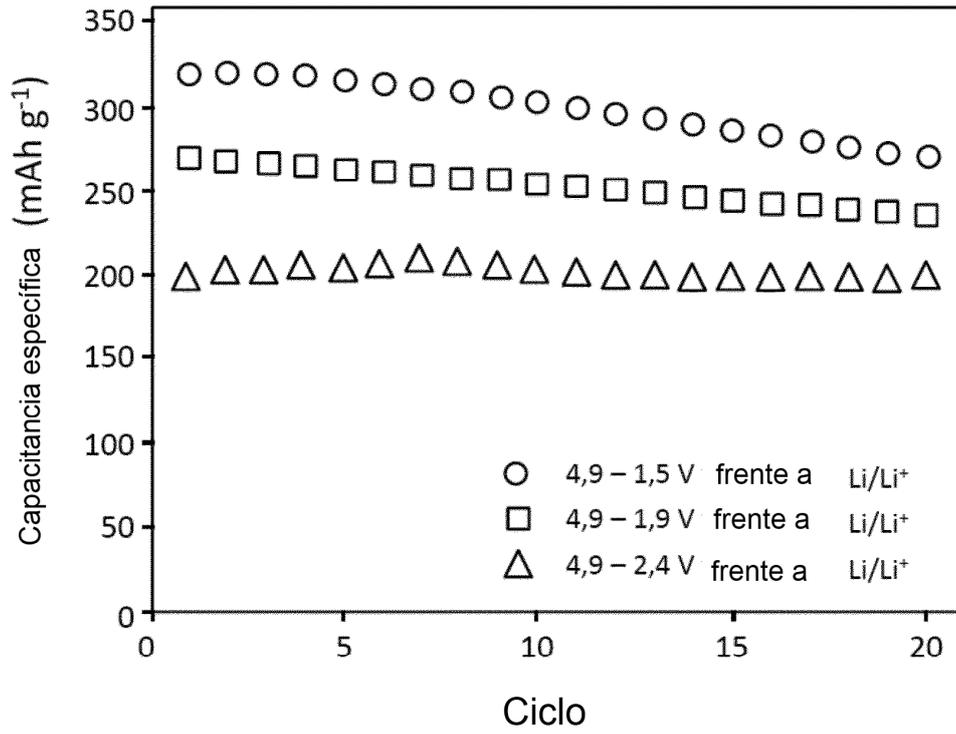
Figura 13:

Figura 14:

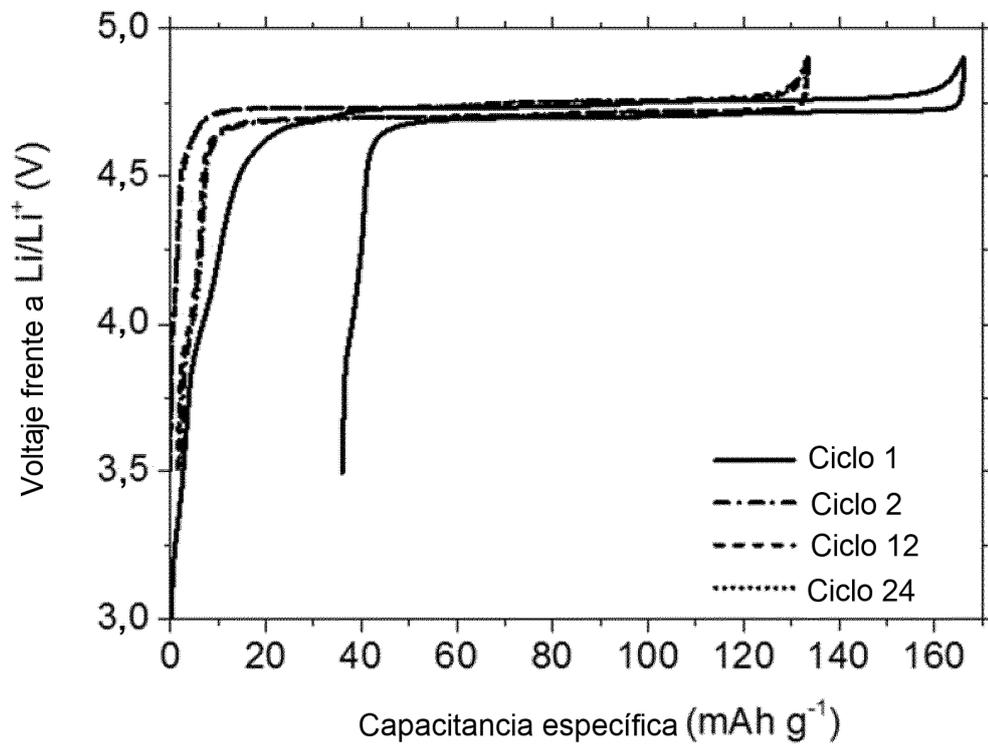


Figura 15:

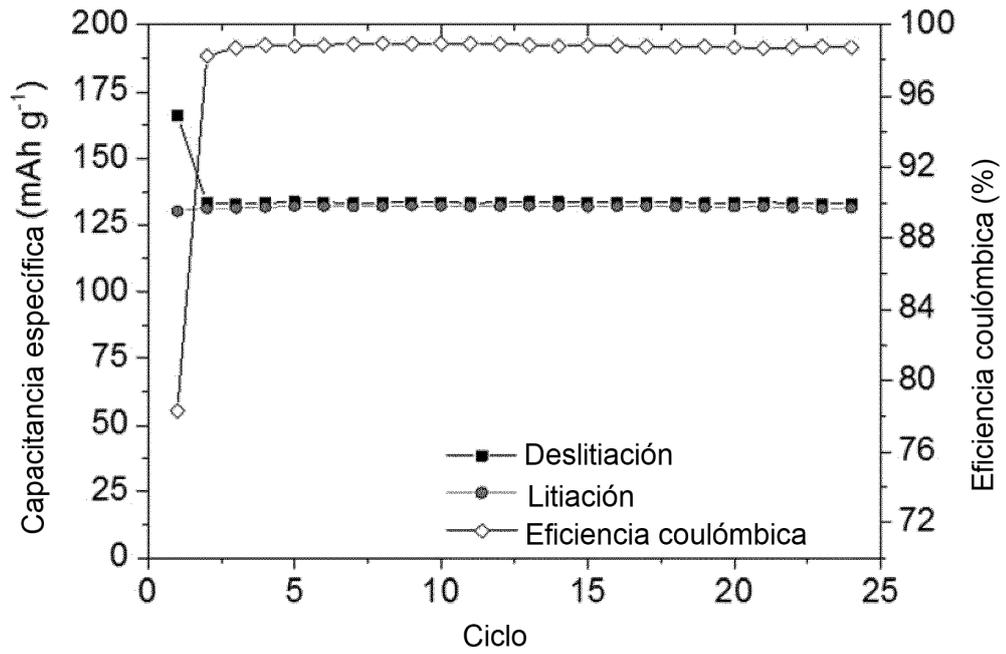


Figura 16:

