

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 603**

51 Int. Cl.:

**C01G 53/00** (2006.01)

**H01M 4/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2021 PCT/EP2021/075440**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2022 WO22069237**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2021 E 21778033 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024 EP 4222112**

54 Título: **Procedimiento de fabricación de un material activo de cátodo**

30 Prioridad:

**01.10.2020 EP 20199673**

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

**27.11.2024**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**HAN, ZHENJI;  
NAKAYAMA, JUMPEI;  
KASHIWAGI, JUNJI;  
FUKUMITSU, HITOSHI;  
RAUSCHER, FRANK;  
ERK, CHRISTOPH y  
LETZELTER, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

ES 2 989 603 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

Procedimiento de fabricación de un material activo de cátodo

La presente invención está dirigida a un proceso para la fabricación de un material activo catódico que comprende las etapas de

- 5 (a) proporcionar un material activo en partículas para electrodos de acuerdo con la fórmula general  $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ , en la que TM es Ni y, opcionalmente, al menos un elemento seleccionado entre Al, Mg, Ba y metales de transición distintos del Ni, y x está comprendido entre -0,02 y 0,2, en la que al menos el 50 % molar de TM es Ni,
- 10 (b) añadir un medio acuoso que contenga LiOH en forma disuelta al material activo en partículas para electrodos proporcionado en la etapa a), y
- (c) eliminar la fase líquida por medio de un procedimiento de separación sólido-líquido, y
- (d) reciclar, al menos parcialmente, la fase líquida de la etapa c) para una etapa de tratamiento análoga a la etapa b).

15 Las baterías secundarias de iones de litio son dispositivos modernos para almacenar energía. Se han contemplado y se contemplan muchos campos de aplicación, desde pequeños dispositivos, tales como teléfonos móviles y ordenadores portátiles, hasta baterías para automóviles y otras baterías para la electromovilidad. Varios componentes de las baterías desempeñan un papel decisivo con respecto al rendimiento de la batería, tales como el electrolito, los materiales de los electrodos y el separador. Se ha prestado especial atención a los materiales del cátodo. Se han sugerido varios materiales, tales como los fosfatos de litio y hierro, los óxidos de litio y cobalto y los óxidos de litio, níquel, cobalto y manganeso. Aunque se han llevado a cabo numerosas investigaciones, las soluciones encontradas hasta ahora siguen siendo mejorables.

20 Actualmente se observa un cierto interés por los denominados materiales activos de electrodo ricos en Ni, por ejemplo materiales activos de electrodo que contienen 75 mol-% o más de Ni, referido al contenido total de TM.

25 Un problema de las baterías de iones de litio -especialmente de los materiales activos de electrodo ricos en Ni- se atribuye a reacciones no deseadas en la superficie de los materiales activos de electrodo. Dichas reacciones pueden consistir en una descomposición del electrolito, del disolvente o de ambos. Por lo tanto, se ha intentado proteger la superficie sin obstaculizar el intercambio de litio durante la carga y la descarga. Ejemplos son los intentos de revestir los materiales activos del electrodo con, por ejemplo, óxido de aluminio u óxido de calcio, véase, por ejemplo, el documento US 8.993.051.

30 Otras teorías atribuyen las reacciones no deseadas al LiOH o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  libres en la superficie. Se ha intentado eliminar tal LiOH o  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  libre por medio del lavado del material activo de electrodos con agua, véase, por ejemplo, los documentos JP 4.789.066 B, JP 5.139.024 B y US2015/0372300. En la mayoría de los casos, se utiliza agua desionizada, por ejemplo con una conductividad eléctrica de 10  $\mu\text{S}/\text{cm}$  o menos. Sin embargo, en varios casos se observó que las propiedades de los materiales activos de los electrodos resultantes no mejoraban o incluso empeoraban. Lavar los materiales activos del cátodo con grandes cantidades de agua puede deteriorar el rendimiento en una celda electroquímica, por ejemplo, provocando una resistencia inicial elevada. El lavado con pequeñas cantidades de agua puede aumentar la viscosidad de los purines y disminuir su fluidez, lo que es desventajoso desde el punto de vista de la productividad.

40 El documento WO2020069886 describe la preparación de un material activo para electrodos. No revela el reciclado de la solución de LiOH.

Un objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento para fabricar materiales activos de electrodos ricos en Ni con excelentes propiedades electroquímicas. También era un objetivo proporcionar materiales activos para electrodos ricos en Ni con excelentes propiedades electroquímicas.

45 Por consiguiente, se ha descubierto el procedimiento definido al principio, en lo sucesivo en la presente memoria también denominado "procedimiento de la invención". El proceso inventivo incluye un tratamiento de un material activo de electrodo en el que el agua utilizada para el lavado contiene LiOH. El procedimiento inventivo comprende las etapas a), b), c) y d). Las etapas b) y c) pueden realizarse simultánea o consecutivamente. El proceso inventivo se explicará con más detalle a continuación.

El procedimiento inventivo comprende las etapas de

- 50 (a) proporcionar un material activo en forma de partículas para electrodos -en lo sucesivo también denominado "material de partida"- de acuerdo con la fórmula general  $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ , en la que TM es Ni y, opcionalmente, al menos un elemento seleccionado entre Al, Mg, Ba y metales de transición distintos del Ni, y x está comprendido entre -0,02 a 0,2, en el que al menos el 50 % molar de TM es Ni, preferentemente al menos el 50 % molar del metal de transición de TM, más preferentemente al menos el 60 % molar, aún más preferentemente al menos el 75 % molar y aún más preferentemente del 85 al 95 % molar.
- 55

- (b) añadir un medio acuoso que contenga LiOH en forma disuelta al material activo en partículas para electrodos proporcionado en la etapa a), y  
 (c) eliminar la fase líquida por medio de un procedimiento de separación sólido-líquido, y  
 (d) reciclar, al menos parcialmente, la fase líquida de la etapa c) para una etapa de tratamiento análoga a la etapa b).

5 En una realización preferida, la TM contiene al menos uno de Co y Mn.

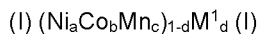
10 En una realización de la presente invención, el material de partida tiene un diámetro promedio de partícula (D50) en el intervalo de 3 a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 5 a 16  $\mu\text{m}$ . El diámetro promedio de partícula se puede determinar, por ejemplo, por medio de dispersión de luz o difracción LASER o espectroscopia electroacústica. Las partículas suelen estar compuestas por aglomerados de partículas primarias, y el diámetro de partícula anterior se refiere al diámetro de partícula secundaria.

15 En una realización de la presente invención, el material de partida tiene una superficie específica (BET), en adelante en la presente memoria descriptiva también denominada "superficie BET", en el intervalo de 0,1 a 1,0  $\text{m}^2/\text{g}$ . La superficie BET puede determinarse mediante adsorción de nitrógeno tras la desgasificación de la muestra a 200 °C durante 30 minutos o más y más allá de este tiempo, de conformidad con la norma DIN ISO 9277:2010.

En una realización de la presente invención, el material de partícula provisto en la etapa (a) tiene un contenido de humedad en el intervalo de 20 a 2.000 ppm, determinado por medio de la titulación Karl-Fischer, son preferentes 200 a 1.200 ppm.

20 Algunos elementos son ubicuos. En el contexto de la presente invención, las trazas de metales ubicuos tales como el sodio, el calcio, el hierro o el zinc, como impurezas, no se tendrán en cuenta en la descripción de la presente invención. Trazas en este contexto significará cantidades de 0,05% en moles o menos, refiriéndose al contenido total de metal del material de inicio.

En una realización de la presente invención, la variable TM corresponde a la fórmula general



25 con  $a + b + c = 1$  y

a estando en el intervalo entre 0,6 y 0,95, preferentemente entre 0,75 y 0,95, y más preferentemente entre 0,85 y 0,95,

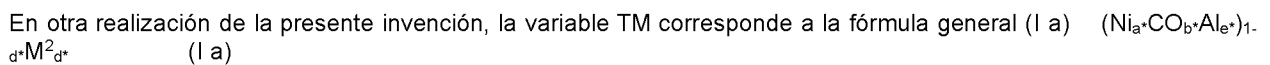
b estando en el intervalo entre cero o 0,01 y 0,2, preferentemente entre 0,025 y 0,2, y más preferentemente entre 0,025 y 0,1,

c estando en el intervalo entre cero y 0,2, preferentemente entre 0,025 y 0,2, y más preferentemente entre 0,05 y 0,1,

30 d estando en el intervalo de cero a 0,1, preferentemente de cero a 0,04,

$\text{M}^1$  es al menos uno de Al, Mg, Ti, Nb, Mo, W y Zr, preferentemente al menos uno de Al, Ti Nb, Zr y W.

En una realización de la presente invención, la variable c es cero,  $\text{M}^1$  es Al, y d está en el intervalo de 0,01 a 0,05.



35 con  $a^* + b^* + c^* = 1$  y

$a^*$  está en el intervalo entre 0,75 y 0,95, preferentemente entre 0,88 y 0,95,

$b^*$  estando en el intervalo entre 0,025 y 0,2, preferentemente entre ,0,025 y 0,1

$c^*$  estando en el intervalo entre 0,01 y 0,2, preferentemente entre 0,015 y 0,04,

$d^*$  estando en el intervalo entre cero y 0,1, preferentemente entre cero y 0,02,

40  $\text{M}^2$  es al menos uno de W, Mo, Nb, Ti o Zr,

La variable x está en el intervalo de -0,05 a 0,2.

En una realización de la presente invención TM corresponde a la fórmula general (I) y x estando en el intervalo de cero a 0,2, preferentemente de cero a 0,1 y aún más preferentemente de 0,01 a 0,05.

45 En una realización de la presente invención, TM corresponde a la fórmula general (I a) y x está en el intervalo de -0,05 a cero.

En una realización de la presente invención, la TM se selecciona entre  $Ni_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2}$ ,  $Ni_{0,7}Co_{0,2}Mn_{0,1}$ ,  $Ni_{0,8}Co_{0,1}Mn_{0,1}$ ,  $Ni_{0,83}Co_{0,12}Mn_{0,05}$ ,  $Ni_{0,87}Co_{0,05}Mn_{0,08}$ ,  $Ni_{0,88}Co_{0,06}Mn_{0,06}$ ,  $Ni_{0,89}Co_{0,055}Al_{0,055}$ ,  $Ni_{0,9}Mn_{0,1}$ ,  $Ni_{0,91}Co_{0,045}Al_{0,045}$  y  $Ni_{0,85}Co_{0,1}Mn_{0,05}$ .

5 El material de partida de electrodo proporcionado en la etapa (a) suele estar libre de carbono conductor, lo que significa que el contenido de carbono conductor del material de partida es inferior al 1% en peso, referido a dicho material de partida, preferentemente del 0,001 al 1,0% en peso.

10 Algunos elementos son ubicuos. En el contexto de la presente invención, las trazas de metales ubicuos tales como el sodio, el calcio, el hierro o el zinc, como impurezas, no se tendrán en cuenta en la descripción de la presente invención. Trazas en este contexto significará cantidades de 0,05% en moles o menos, refiriéndose al contenido total de metal TM.

15 En la etapa (b), se añade un medio acuoso que contiene LiOH en forma disuelta, lo que significa que se añade al material activo del electrodo en partículas proporcionado en la etapa (a). Dicho LiOH puede añadirse en forma de soluciones amorfas o LiOH cristalino y disolverse hasta un punto en el que -por inspección visual- dicho medio acuoso parezca una solución clara. En otra realización, el LiOH puede añadirse utilizando un filtrado de la etapa (c) de un ciclo anterior, véase más adelante, en su totalidad o en parte.

En una realización de la presente invención, el medio acuoso añadido en la etapa (b) tiene una conductividad eléctrica en el intervalo de 0,8 a 80 mS/cm, determinada a temperatura ambiente (25°C), preferentemente de 2 a 30 mS/cm.

20 En una realización de la presente invención, el medio acuoso añadido en la etapa (b) tiene una concentración de litio en el intervalo de 20 a 3.500 ppm, preferentemente de 100 ppm a 2.000 ppm. Dichas ppm son partes por millón y se refieren a ppm en peso.

En una realización de la presente invención, el medio acuoso añadido en la etapa (b) está esencialmente libre de compuestos de Sb, Mg, Zn, Sn y Te. En este contexto, esencialmente libre significa que el medio acuoso en la etapa (b) contiene menos del 0,01 % en peso de cada uno de los Sb, Mg, Zn, Sn y Te tras la adición.

25 Dicho medio acuoso puede tener un valor de pH en el intervalo de 10 a 14, preferentemente al menos 11. El valor del pH se mide al principio de la etapa (b). Se observa que en el transcurso de la etapa (b), el valor del pH aumenta hasta al menos 10, por ejemplo 11 a 13. En las realizaciones en las que el valor de pH se encuentra en el intervalo de 10 a 11 al comienzo de la etapa (b), aumenta a más de 11 hasta 13. En las realizaciones en las que el valor de pH está en el intervalo de 3 a por debajo de 10 al comienzo de la etapa (b), aumenta a 11 hasta 13 en el transcurso de la etapa (b).

30 Se prefiere que la dureza del agua de dicha formulación acuosa usada en la etapa (b) se elimine al menos parcialmente, especialmente el calcio y el magnesio. Preferentemente, se utiliza agua desionizada para hacer la solución que contiene LiOH en forma disuelta.

En una realización de la presente invención, la etapa (b) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 5 a 45 °C, siendo preferente de 10 a 30 °C.

35 En una realización de la presente invención, la etapa (b) se lleva a cabo a presión normal. Es preferente, sin embargo, llevar a cabo la etapa (b) bajo presión elevada, por ejemplo de 1 kPa a 1000 kPa por encima de la presión normal, o con succión, por ejemplo de 5 a 25 kPa por debajo de la presión normal, preferentemente de 10 a 20 kPa por debajo de la presión normal.

40 La etapa (b) puede realizarse, por ejemplo, en un recipiente que puede descargarse fácilmente, por ejemplo debido a su ubicación por encima de un dispositivo de filtrado. Dicho recipiente puede cargarse con material de partida seguido de la introducción del medio acuoso. En otra realización, dicho recipiente se carga con un medio acuoso seguido de la introducción del material de partida. En otra realización, el material de partida y el medio acuoso se introducen simultáneamente.

45 En una realización de la presente invención, en la etapa (b), las cantidades de agua y de material activo de electrodo tienen una relación en peso en el intervalo de 1:3 a 5:1, preferentemente 1:2 a 1:4. 2:1.

La etapa (b) puede estar complementada por medio de operaciones de mezclado, por ejemplo batido o, en particular, agitación o cizallamiento, véase más adelante.

50 En una realización de la presente invención, la etapa (b) tiene una duración en el intervalo de 1 minuto a 90 minutos, preferentemente de 1 minuto a menos de 60 minutos. Una duración de 5 minutos o más es posible en las realizaciones en las que en la etapa (b), el tratamiento del agua y la eliminación del agua se llevan a cabo de forma superpuesta o simultánea.

En una realización de la presente invención, el tratamiento de acuerdo con la etapa (b) y la eliminación de agua de acuerdo con la etapa (c) se realizan consecutivamente.

Después o durante el tratamiento con un medio acuoso de acuerdo con la etapa (b), el agua puede eliminarse por medio de cualquier tipo de filtración, por ejemplo en un filtro de banda o en un filtro prensa.

5 En una realización de la presente invención, a más tardar 3 minutos después del inicio de la etapa (b), se inicia la etapa (c). La etapa (c) incluye parcialmente la eliminación de agua del material particulado tratado, por ejemplo por medio de una separación sólido-líquido, por ejemplo por decantación o preferentemente por filtración. Dicha "eliminación parcial" también puede denominarse separación parcial.

10 En una realización de la etapa (c), la suspensión espesa obtenida en la etapa (b) se descarga directamente en una centrifugadora, por ejemplo una centrifugadora decantadora o una centrifugadora filtrante, o en un dispositivo filtrante, por ejemplo un filtro de succión o en una prensa de filtro o en un filtro cinturón que está situado preferentemente directamente debajo del recipiente en el que se realiza la etapa (b). A continuación, se inicia la filtración.

15 En una realización particularmente preferente de la presente invención, las etapas (b) y (c) se llevan a cabo en una prensa de filtro o en un dispositivo de filtrado con agitador, por ejemplo un filtro de presión con agitador o un filtro de succión con agitador. Como máximo 3 minutos después -o incluso inmediatamente después- de haber combinado el material de partida y el medio acuoso de acuerdo con la etapa (b), se inicia la eliminación del medio acuoso iniciando la filtración. A escala de laboratorio, las etapas (b) y (c) pueden realizarse en un embudo Büchner, y las etapas (b) y (c) pueden complementarse por agitación manual.

En una realización preferente, la etapa (b) se realiza en un dispositivo de filtrado, por ejemplo un dispositivo de filtrado agitado que permite la agitación de la suspensión espesa en el filtro o de la torta de filtrado.

20 En una realización de la presente invención, la eliminación de agua de acuerdo con la etapa (c) tiene una duración en el intervalo de 1 minuto a 1 hora.

En una realización de la presente invención, la agitación en la etapa (b) -y (c), si aplica- se realiza con una tasa en el intervalo de 1 a 50 revoluciones por minuto ("rpm"), siendo preferente de 5 a 20 rpm.

En una realización de la presente invención, los medios filtrantes se pueden seleccionar entre cerámica, vidrio sinterizado, metales sinterizados, películas de polímeros orgánicos, telas no tejidas y tejidos.

25 En una realización de la presente invención, las etapas (b) y (c) se llevan a cabo bajo una atmósfera con contenido reducido de CO<sub>2</sub>, por ejemplo, un contenido de dióxido de carbono en el intervalo de 0,01 a 500 ppm en peso, preferentemente de 0,1 a 50 ppm en peso. El contenido de CO<sub>2</sub> se puede determinar, por ejemplo, por medio de procedimientos ópticos que utilicen luz infrarroja. Es aún más preferente llevar a cabo las etapas (b) y (c) bajo una atmósfera con un contenido de dióxido de carbono por debajo del límite de detección, por ejemplo, con procedimientos ópticos basados en luz infrarroja.

30 De la etapa c) se obtiene un residuo, preferentemente en forma de torta de filtración húmeda. El contenido de humedad de la torta de filtración puede estar comprendido en el intervalo entre el 2 % y el 20 % en peso, preferentemente entre el 3 % y el 9 % en peso.

35 Si -para el secado- se sopla aire o un gas inerte a través del residuo sólido, se prefiere que dicho aire o gas inerte, respectivamente, tenga también un contenido reducido de CO<sub>2</sub>.

Además, a partir de la etapa (c), se obtiene una fase líquida, por ejemplo un filtrado. Dicha fase líquida contiene compuestos de litio, especialmente hidróxido de litio, en forma disuelta.

La etapa (d) incluye el reciclado, al menos parcial, de la fase líquida de la etapa (c) para una etapa de tratamiento análoga a la etapa (b).

40 En una realización de la presente invención, el medio acuoso obtenido en la etapa (c) se recicla al menos parcialmente. Por ejemplo, el medio acuoso añadido en la etapa b) se obtiene diluyendo la fase líquida eliminada en la etapa c) -en su totalidad o en parte- con agua y reutilizando dicho filtrado para el tratamiento de un material activo de electrodo particulado no tratado. Por ejemplo, el medio acuoso añadido en la etapa (b) se obtiene añadiendo parte de la fase líquida eliminada en la etapa (c) con agua y utilizándola para un paso (b) en un lote siguiente. En otros ejemplos, el medio acuoso añadido en la etapa (b) se obtiene añadiendo toda la fase líquida eliminada en la etapa (c) con agua y utilizándola para una etapa (b) en un lote siguiente.

45 Preferentemente, la etapa (c) se realiza como una filtración, y parte del filtrado, por ejemplo del 5 al 75% en volumen, se recicla añadiendo agua y utilizándola para una etapa (b) en un lote siguiente.

50 Opcionalmente, el proceso inventivo puede comprender una etapa posterior (e):(e) tratar térmicamente el residuo sólido de la etapa (c).

En este contexto, el término "posterior" significa que la etapa (e) puede llevarse a cabo después de la etapa (c) pero independientemente de la etapa (d).

La etapa (e) se puede llevar a cabo en cualquier tipo de horno, por ejemplo un horno de rodillos, un horno de empuje, un horno rotatorio, un horno pendular o, para ensayos a escala de laboratorio, en un horno de mufla.

5 La temperatura del tratamiento térmico de acuerdo con la etapa (e) puede estar en el intervalo de 200 a 900°C, preferentemente de 250 a 600°C e incluso más preferentemente de 275 a 550°C. Dicha temperatura se refiere a la temperatura máxima de la etapa (e).

Es posible someter el material obtenido de la etapa (d) directamente a la etapa (e). Sin embargo, se prefiere aumentar la temperatura gradualmente, o en rampa, o secar el material obtenido tras la etapa (d) primero a una temperatura comprendida en el intervalo de 40 y 185 °C antes de someterlo a la etapa (e), o eliminar el agua por medio de un procedimiento de separación sólido-líquido tal como la filtración.

10 Dicho aumento escalonado o rampa se puede llevar a cabo a presión normal o reducida, por ejemplo, de 0,1 a 500 mbar.

La etapa (e) -a su temperatura máxima- se puede llevar a cabo a presión normal.

En una realización de la presente invención, la etapa (e) se lleva a cabo bajo una atmósfera que contiene oxígeno, por ejemplo, aire, aire enriquecido con oxígeno u oxígeno puro.

15 En las realizaciones en las que se lleva a cabo un secado a una temperatura comprendida en el intervalo de 100 y 250 °C antes de la etapa (e), dicho secado se puede llevar a cabo con una duración comprendida entre 10 minutos y 5 horas.

20 En una realización de la presente invención, la etapa (e) se lleva a cabo bajo una atmósfera con contenido reducido de CO<sub>2</sub>, por ejemplo, un contenido de dióxido de carbono en el intervalo de 0,01 a 500 ppm en peso, preferentemente de 0,1 a 50 ppm en peso. El contenido de CO<sub>2</sub> se puede determinar, por ejemplo, por medio de procedimientos ópticos que utilicen luz infrarroja. Es aún más preferente llevar a cabo la etapa (e) bajo una atmósfera con un contenido de dióxido de carbono por debajo del límite de detección, por ejemplo, con procedimientos ópticos basados en luz infrarroja.

25 En una realización de la presente invención, la etapa (e) tiene una duración en el intervalo de 1 a 10 horas, preferentemente de 90 minutos a 6 horas.

En una realización de la presente invención, el contenido de litio de un material activo de electrodos se reduce del 0,04 al 0,5% en peso, preferentemente del 0,05 al 0,3%, con referencia al contenido de litio de dicho material activo de electrodo. Dicha reducción afecta principalmente al llamado litio residual. El llamado litio residual puede determinarse por medio de extracción y valoración, por ejemplo con HCl 1 M.

30 Sin querer atarnos a ninguna teoría, suponemos que la superficie del material activo del electrodo se ve menos influenciada negativamente por el proceso inventivo que por los procesos de lavado sin adición de LiOH. Se puede suponer que la extracción rápida de compuestos de litio en procesos que emplean agua pura puede causar más daño estructural al material activo del electrodo que una reacción potencialmente más lenta de acuerdo con las reivindicaciones instantáneas.

35 Pueden realizarse una o más etapas adicionales -opcionales- (f) entre la etapa (c) y la etapa (e) o después de la etapa (e), por ejemplo una etapa de recubrimiento, una etapa de tratamiento con ácido bórico, o un recubrimiento utilizando una formulación acuosa de al menos uno de Al, Sb, Te, un heteropoliácido, en forma de suspensión o disuelto.

40 Los materiales activos de electrodo tratados por medio del proceso inventivo muestran un excelente comportamiento con respecto a la gaseosidad, la estabilidad de ciclo, la capacidad específica y una tendencia reducida a la gelificación durante la fabricación del cátodo. Además, el procedimiento inventivo permite aumentar la velocidad espacial del dispositivo filtrante y reducir la producción de aguas residuales que contienen sal de litio.

La presente invención se ilustra además con los siguientes ejemplos de trabajo.

Observaciones generales: N-metil-2-pirrolidona: NMP.

El agua desionizada tiene una conductividad de 5 µS/cm a 23°C.

45 Aire ultraseco: aire deshumidificado, punto de rocío inferior a -30°C y contenido de CO<sub>2</sub> inferior a 50 ppm. Las conductividades se midieron a 25°C.

## **I. Síntesis de un material activo catódico**

### **I.1 Síntesis de un precursor TM-OH.1**

50 Se llenó un reactor de tanque agitado con agua desionizada y 49 g de sulfato de amonio por kg de agua. La solución se templó a 55°C y se ajustó un pH de 12 añadiendo una solución acuosa de hidróxido de sodio.

La reacción de coprecipitación se inició alimentando simultáneamente una solución acuosa de sulfato de metal de transición y una solución acuosa de hidróxido de sodio a una relación de caudal de 1,8, y un caudal total que dio lugar a un tiempo de residencia promedio de 8 horas. La solución de metales de transición contenía Ni, Co y Mn en una proporción molar de 8,7 : 0,5 : 0,6 y una concentración total de metales de transición de 1,65 mol/kg. La solución acuosa de hidróxido de sodio era una solución de hidróxido de sodio al 25 % en peso y una solución de amoníaco al 25 % en peso en una proporción ponderal de 6. El valor del pH se mantuvo en 12 por medio de la alimentación por separado de una solución acuosa de hidróxido de sodio. A partir de la puesta en marcha de todas las alimentaciones, el licor madre se retiró continuamente. Al cabo de 33 horas se interrumpieron todos los flujos de alimentación. El precursor de oxihidróxido de metal de transición (TM) mixto TM-OH.1 se obtuvo por filtración de la suspensión resultante, lavado con agua destilada, secado a 120 °C en aire y tamizado.

## **I.2 Conversión de TM-OH.1 en materiales activos catódicos**

### **I. Fabricación de un material activo catódico de base, 2 B-CAM.1, etapa (a.1)**

B-CAM.1 (base): El precursor mixto de hidróxido de metal de transición TM-OH.1 se mezcló con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (diámetro medio de partícula de 6 nm) para obtener una concentración de 2 mol-% de Al en relación con Ni+Co+Mn+Al y LiOH monohidratado para obtener una relación molar Li/(TM+Al) de 1,03. La mezcla resultante se calentó a 760 °C y se mantuvo durante 10 horas en un flujo forzado de una mezcla de 80% de oxígeno y 20% de nitrógeno (en volumen). Una vez enfriado a temperatura ambiente, el polvo se desaglomeró y se tamizó a través de una malla de 32 µm para obtener un material activo de cátodo de base BM.1.

D50 = 14,0 µm determinada mediante el uso de la técnica de difracción láser en un instrumento Mastersizer 3000 de Malvern Instruments. El contenido de Al se determinó por medio de análisis ICP y correspondió a 780 ppm. Se determinó que la humedad residual a 250 °C era de 300 ppm.

### **I.2.2 Fabricación de un material activo catódico comparativo, Etapas C-(b.1) a (e.1)**

Etapa C-(b.1): Se cargó un vaso de precipitados con 10 ml de agua desionizada, con una conductividad inferior a 5 µS/cm. Se añadió una cantidad de 100 g de B-CAM.1. La suspensión espesa resultante se agitó a temperatura ambiente durante un periodo de 60 minutos; durante dicha agitación, la temperatura de la suspensión espesa se mantuvo a 25°C.

Etapa C-(c.1): A continuación, el agua se eliminó por filtración a través de un filtro prensa. Quedó una torta de filtración húmeda.

Etapa (e.1): La torta de filtración resultante se secó en aire ultraseco a 70°C durante 2 horas y después a 120°C durante 10 horas. A continuación, tamizando el polvo obtenido con un tamiz de 45 µm, se obtuvo el material activo catódico C-CAM.1.

### **I.2.3 Síntesis de materiales activos catódicos inventivos, ejemplo de CAM.2**

La etapa (a.2) se realizó como se ha indicado anteriormente.

Etapa (b.2): El filtrado de la etapa C-(c.1) se diluyó con agua desionizada en una proporción ponderal de 1:9. La conductividad eléctrica era de 8,3 mS/cm. Se cargó un vaso de precipitados con 67 ml de la solución clara resultante y se añadieron 100 g de B-CAM.1. La suspensión espesa resultante se agitó durante 60 minutos a temperatura ambiente.

Etapa (c.2): A continuación, la fase líquida se eliminó por filtración a través de un filtro prensa. Quedó una torta de filtración húmeda.

Etapa (d.2) El filtrado se diluyó de nuevo con agua, en proporción ponderal de 1:9, y se utilizó para una etapa de tratamiento análoga a la etapa (b.2).

Etapa (e.2): La torta de filtración resultante se secó en aire ultraseco a 70°C durante 2 horas y después a 120°C durante 10 horas. A continuación, tamizando el polvo obtenido con un tamiz de 45 µm, se obtuvo el material activo catódico CAM.2.

### **I.2.4 Otros experimentos**

En otros experimentos, el filtrado obtenido en la etapa (c.2) se utilizó para hacer formulaciones acuosas, véase la Tabla 1.

Tabla 1: Composición de otras formulaciones acuosas

Por etapa	(b.2)	(b.3)	(b.4)	(b.5)	(b.6)	(b.7)	(b.8)	(b.9)	(b.10)	C-(b.1)
H <sub>2</sub> O [g]	90	60	75	82	86	93	95	98	99	100
Filtrado [g]	10	40	25	18	14	7	5	2	1	0
CM [mS/cm]	8,1	32,2	20,1	14	10,9	5,71	4,04	1,65	0,8	0
H <sub>2</sub> O / LiOH aq. (filtrado)	90/10	60/40	75/25	82/18	86/14	93/7	95/5	98/2	99/1	100/0
Total aq. [g]	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
c(Li) [ppm]	257	1207	712	479	359	174	118	43	20	cero
Aq total: medio acuoso total, agua más filtrado c(Li): concentración de litio (como LiOH) en el medio de lavado										

## **II. Pruebas del material activo del cátodo**

### **II.1 Fabricación de electrodos, procedimiento general**

- 5 Electrodo positivo: El aglutinante PVDF (Solef® 5130) se disolvió en NMP (Merck) para producir una solución al 10% en peso. Para la preparación del electrodo, se suspendieron en NMP solución aglutinante (4 % en peso) y negro de carbono (Super Li250, 3,5% en peso). Después de mezclar por medio del uso de un mezclador centrífugo planetario (ARE-250, Thinky Corp.; Japón), se añadió cualquiera de los inventivos CAM.2 a CAM.7 o un material activo catódico comparativo (92,5% en peso) y se volvió a mezclar la suspensión espesa para obtener una suspensión espesa sin grumos. El contenido en sólidos de la suspensión espesa se ajustó al 65%. La suspensión espesa se revistió sobre una lámina de aluminio mediante el uso de un revestidor roll-to-roll (Mathis AG) Antes de su uso, se calandraron todos los electrodos. El espesor del material del cátodo era de 70 µm, lo que corresponde a 15 mg/cm<sup>2</sup>. Todos los electrodos se secaron a 120 °C durante 7 horas antes del montaje de la batería.

### **II.2 Fabricación de electrolitos**

- 15 Se preparó una composición de electrolito base que contenía 12,7 % en peso de LiPF<sub>6</sub>, 26,2 % en peso de carbonato de etileno (EC) y 61,1 % en peso de carbonato de etilmetilo (EMC) (base EL 1), con base en el peso total de base EL 1. A esta formulación de electrolito base se añadió un 2 % en peso de carbonato de vinileno (VC) (base EL 2).

## **III Fabricación de celdas de ensayo**

### **III.1 Fabricación de semiceldas de tipo moneda**

- 20 Se ensamblaron y sellaron semiceldas de tipo moneda (20 mm de diámetro y 3,2 mm de espesor) que comprendían un cátodo preparado como se describe en III.1.1 y metal de litio como electrodo de trabajo y contraelectrodo, respectivamente, en una caja de guantes llena de Ar. Además, el cátodo y el ánodo y un separador se superpusieron en el orden de cátodo // separador // lámina de Li para producir una celda de media moneda. A continuación, se introdujeron en la celda de moneda 0,15 mL de la base EL 1 descrita anteriormente (II.2).

### **II.2 Evaluación del rendimiento de las semiceldas de tipo moneda**

- El rendimiento de la celda se evaluó mediante el uso de la batería tipo moneda producida. Para el rendimiento de la batería, se midieron la capacidad inicial y la resistencia de reacción de la celda. El rendimiento inicial y el ciclo se midieron de la siguiente manera: Las semiceldas de tipo moneda de acuerdo con II.3.1 se probaron en un intervalo de tensión entre 4,3 V y 2,8 V a temperatura ambiente. Para los ciclos iniciales, la litación inicial se llevó a cabo en el modo CC-CV, es decir, se aplicó una corriente constante (CC) de 0,1 C hasta alcanzar 0,01 C. Tras 10 min de tiempo de reposo, se llevó a cabo la litación reductora a corriente constante de 0,1 C hasta 2,8 V. Los resultados se resumen en la Tabla 2.

- La resistencia de reacción de la celda se calculó por el procedimiento siguiente: Tras la evaluación del rendimiento inicial, las pilas monedero se recargan a 4,3 V y se mide la resistencia por medio del procedimiento de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) utilizando un potenciostato y un sistema analizador de respuesta en frecuencia (Solartron CellTest System 1470E). A partir de los espectros EIS, se obtuvieron la resistencia óhmica y la resistencia reactiva. Los resultados se resumen en la tabla 2.

## **Resultados**

ES 2 989 603 T3

	Tipo [µm]	H <sub>2</sub> O/filtrado	CM de H <sub>2</sub> O/filtrado [mS/cm]	S/L [g/L]	Filtrado CM [mS/cm]	Δ CM [mS/cm]	Δ Li- disolución [mg]	Resistencia relativa [Ω]
C-CAM.1	14	100/0	0	1000	46,5	46,5	182	44,6
C-CAM.2	4	100/0	0	1000	46,5	46,5	182	40,7
C-CAM.3	14	100/0	0	1500	58,1	58,1	156	32,0
C-CAM.4	4	100/0	0	1500	58,3	58,3	156	33,4
CAM.1	14	90 / 10	8,3	1500	60,3	52,0	130	27,9
CAM.2	14	93 / 7	6,1	1500	61,0	54,9	141	30,3
CAM.3	4	90 / 10	8,4	1500	56,9	48,5	121	22,8
CAM.4	4	93 / 7	6,2	1500	55,3	49,1	125	26,7
CAM.5	4	95 / 5	3,7	1500	56,0	52,4	135	27,4
CM: conductividad. S/L: sólido/líquido durante n.d.: no determinado								

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la fabricación de un material activo catódico que comprende las etapas de
  - (a) proporcionar un material activo en partículas para electrodos de acuerdo con la fórmula general  $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_1\text{-xO}_2$ , en la que TM es Ni y, opcionalmente, al menos un elemento seleccionado entre Al, Mg, Ba y metales de transición distintos del Ni, y x está comprendido entre -0,02 y 0,2, en la que al menos el 50 % molar de TM es Ni,
  - (b) añadir un medio acuoso que contenga LiOH en forma disuelta al material activo en partículas para electrodos proporcionado en la etapa a), y
  - (c) eliminar la fase líquida por medio de un procedimiento de separación sólido-líquido, y
  - (d) reciclar, al menos parcialmente, la fase líquida de la etapa c) para una etapa de tratamiento análoga a la etapa b).
  
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que TM es una combinación de metales de acuerdo con la fórmula general (I)
 
$$(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)_{1-d}\text{M}_d \quad (I)$$
 con
  - a estando en el intervalo de 0,6 a 0,99,
  - b siendo cero o estando en el intervalo de 0,01 a 0,2,
  - c estando en el intervalo de 0 a 0,2, y
  - d estando en el intervalo de cero a 0,1,
 M es al menos uno de Al, Mg, Nb, Ta, Ti, Mo, W y Zr, y  $a + b + c = 1$ .
  
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la etapa de separación sólido-líquido de la etapa (c) es una filtración.
  
4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la conductividad eléctrica del medio acuoso añadido en la etapa (b) está comprendida entre 0,8 y 80 mS/cm, determinada a temperatura ambiente.
  
5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de LiOH del medio acuoso añadido en la etapa (b) está comprendida entre 20 y 3.500 ppm en peso.
  
6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores que comprende una etapa posterior (e): (e) tratar térmicamente el residuo sólido de la etapa (c).
  
7. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el medio acuoso añadido en la etapa (b) se obtiene diluyendo con agua la fase líquida eliminada en la etapa (c) y reutilizando dicho filtrado para el tratamiento de un material activo de electrodo particulado no tratado.
  
8. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el medio acuoso añadido en la etapa b) está esencialmente exento de compuestos de Sb, Mg, Zn, Sn y Te.