

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 009 936**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.09.2021 PCT/EP2021/075438**

87 Fecha y número de publicación internacional: **07.04.2022 WO22069236**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.09.2021 E 21778031 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2024 EP 4222111**

54 Título: **Proceso de fabricación de un material activo de cátodo dopado**

30 Prioridad:

30.09.2020 EP 20199327

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

31.03.2025

73 Titular/es:

**BASF SE (100.00%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**ERK, CHRISTOPH;
SOMMER, HEINO;
MICHEL, KATHRIN;
RAUSCHER, FRANK;
BORN, NILS-OLOF, JOACHIM;
ROHDE, WOLFGANG;
SUELING, CARSTEN y
GERKE, BIRGIT**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 3 009 936 T3

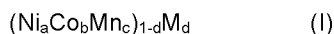
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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

Proceso de fabricación de un material activo de cátodo dopado

5 La presente invención se dirige a un proceso para la fabricación de un material activo de cátodo dopado con fluoruro, en el que dicho proceso que comprende las etapas de:

10 (a) proporcionar una partícula de óxido u (oxi)hidróxido de metal de transición, en el que el metal de transición es una combinación de metales según la fórmula general (I), en el que dicha partícula de óxido u (oxi)hidróxido tiene un diámetro promedio de partícula (D50) comprendido entre 3 y 16 μm ,



15 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,

20 c estando en el intervalo de 0 a 0,2, y

d estando en el intervalo de cero a 0,1,

25 M es al menos uno de Al, Mg, Ti, Mo, Nb, Ta, W y Zr, y

b + c > cero, y a + b + c = 1,

30 (b) proporcionar una fuente de litio que contenga del 0,01 al 2,5 % en peso de fluoruro, uniformemente dispersado en dicha fuente de litio,

(c) mezclar dicho óxido u (oxi)hidróxido de metal de transición con dicha fuente de litio que contenga fluoruro y, opcionalmente, con una fuente adicional de litio que contenga menos fluoruro y, opcionalmente, con uno o más dopantes basados en al menos un metal distinto del litio,

35 (d) tratar térmicamente la mezcla obtenida en la etapa (c).

40 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. Diferentes 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.

45 Los materiales activos de cátodos se fabrican generalmente utilizando un proceso de dos etapas. En una primera etapa, se prepara un compuesto poco soluble del metal o metales de transición precipitándolo a partir de una solución, por ejemplo, un carbonato o un hidróxido. En muchos casos, dichas sales poco solubles también se denomina precursores. En una segunda etapa, se mezcla un precursor con un compuesto de litio, por ejemplo, Li_2CO_3 , LiOH o Li_2O , y se calcina a altas temperaturas, por ejemplo, entre 600 y 1100 °C. En recetas especiales, pueden añadirse dopantes, por ejemplo, alúmina, titanía, circonia u óxidos u (oxi)hidruros de metales de transición, tales como Nb, Ta, W, Mo o similares.

55 Actualmente se observa un cierto interés por los denominados materiales activos de electrodo ricos en níquel, por ejemplo, materiales activos de electrodos que contienen al menos un 50 % en moles o incluso un 75 % en moles o más de Ni, referido al contenido total de metales, siendo estos metales distintos del litio. Quedan por resolver varias cuestiones técnicas. La densidad energética volumétrica, la pérdida de capacidad y la estabilidad cíclica siguen siendo campos de investigación y desarrollo. Algunos de los problemas se atribuyen al cambio de volumen de los materiales activos de cátodos durante la carga y la descarga. Se ha sugerido reducir el cambio de volumen incorporando fluoruro, véase, por ejemplo, el documento US 5 773 168. El proceso divulgado consiste en mezclar pequeñas cantidades de fluoruro de litio con otra fuente de litio, por ejemplo, carbonato de litio, seguido de calcinación. Sin embargo, la calidad de estos materiales suele ser bastante desigual. En el documento US 2015/0064563, se ha sugerido incorporar fluoruro mediante tratamiento térmico de un material activo de cátodo con un polímero fluorado, por ejemplo, poli(difluoruro de vinilideno).

65

En el documento US 2013/0209840, se divulga un proceso de recubrimiento de fluoruro. Un recubrimiento de flúor sólo afecta a la superficie exterior del material activo de cátodo correspondiente. En N. Zhang *et al.*, J. Electrochem. Soc., 2020, 167, 080815, los autores informan sobre experimentos de dopado con fluoruro mezclando un precursor con LiOH·H₂O y LiF, seguido de una calcinación en dos etapas.

Por lo tanto, un objetivo de la presente invención consistía en proporcionar un material activo de cátodo con estabilidad mejorada, tal como una menor pérdida de capacidad y una estabilidad cíclica mejorada. Además, el objetivo era proporcionar un proceso para fabricar un material activo de cátodo con una estabilidad mejorada, tal como una menor pérdida de capacidad y una mayor estabilidad cíclica.

En consecuencia, se ha descubierto el proceso definido al principio, en lo sucesivo también denominado "proceso de la invención" o "proceso de acuerdo con la (presente) invención". El procedimiento de la invención comprende una secuencia de varias etapas definidas al principio, en lo sucesivo también definidas como etapa (a), etapa (b), etapa (c), etc. El procedimiento de la invención se describirá con más detalle a continuación.

La etapa (a) comprende proporcionar un óxido o (oxi)hidróxido de metal de transición en forma de partículas, en el que metal de transición es una combinación de metales según la fórmula (I), en el que dicho óxido o (oxi)hidróxido en partículas tiene un diámetro promedio de partícula (D50) en el intervalo de 3 a 16 µm, preferentemente de 5 a 12 µm. Dichas partículas de óxido o (oxi)hidróxido de metal de transición también se denomina "precursor".

En una realización de la presente invención, dicho precursor comprende al menos uno de Mg, Al e Y o al menos un metal de transición seleccionado entre Ti, Zr, Nb, Ta, Fe, Mo y W. En otras realizaciones, dicho precursor no contiene metales distintos de níquel, cobalto y manganeso o níquel, cobalto y aluminio.

Preferentemente, el metal de transición corresponde a la fórmula general (I)



con

a estando en el intervalo entre 0,6 y 0,99, preferentemente entre 0,6 y 0,95, y más preferentemente entre 0,8 y 0,93,

b siendo cero o estando en el intervalo entre 0,01 y 0,2, preferentemente entre 0,05 y 0,1,

c estando en el intervalo de cero a 0,2, preferentemente de 0,03 a 0,15, y

y

d estando en el intervalo de cero a 0,1, preferentemente de 0,01 a 0,05,

M es al menos uno de Al, Mg, Ti, Mo, Nb, Ta, W y Zr, y

b + c > cero, y a + b + c = 1,.

Dicho precursor se obtiene preferentemente por coprecipitación de níquel, cobalto y manganeso en forma de hidróxidos a partir de una solución acuosa que contiene nitratos, acetatos o preferentemente sulfatos de níquel y cobalto y/o manganeso en una relación estequiométrica correspondiente al metal de transición. Dicha coprecipitación puede realizarse mediante la adición de un hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido de potasio o hidróxido de sodio, en un proceso continuo, semicontinuo o discontinuo. La coprecipitación va seguida de la eliminación del licor madre, por ejemplo, por filtración, y la posterior eliminación del agua.

Dicho precursor está en forma de partículas. En una realización de la presente invención, el diámetro promedio de partícula (D50) de dicho precursor está en el intervalo de 3 a 16 µm, preferentemente de 5 a 12 µm y más preferentemente de 7 a 10 µm. El diámetro promedio de partícula (D50) en el contexto de la presente invención se refiere a la mediana del diámetro de partícula en función del volumen, como se puede determinar, por ejemplo, por medio de dispersión de luz. En una realización, el precursor tiene una distribución monomodal del diámetro partícula. En otras realizaciones, la distribución de las partículas del precursor puede ser bimodal, por ejemplo, con un máximo en el intervalo de 1 a 5 µm y otro máximo en el intervalo de 7 a 16 µm.

La forma de partícula de las partículas secundarias de dicho precursor es preferentemente esferoidal, es decir, las partículas tienen una forma esférica. Las partículas esféricas incluirán no sólo las que sean exactamente esféricas, sino también aquellas en las que el diámetro máximo y mínimo de al menos el 90 % (promedio numérico) de una muestra representativa difieran en no más del 10 %.

En una realización de la presente invención, dicho precursor está compuesto de partículas secundarias que son aglomerados de partículas primarias. Preferentemente, dicho precursor está compuesto por partículas secundarias esféricas que son aglomerados de partículas primarias. Aún más preferentemente, dicho precursor está compuesto de partículas secundarias esféricas que son aglomerados de partículas primarias esféricas o plaquetas.

5 En una realización de la presente invención, dicho precursor puede tener un intervalo de distribución del diámetro de partícula en el intervalo de 0,5 a 0,9, definiéndose el intervalo como $[(D90) - (D10)]$ dividido por $(D50)$, todo ello determinado por análisis LASER. En otra realización de la presente invención, dicho precursor puede tener un intervalo de distribución del diámetro de partícula en el intervalo de 1,1 a 1,8.

10 En una realización de la presente invención, la superficie específica (BET) de dicho precursor está en el intervalo de 2 a 10 m²/g o hasta más de 10 llegando hasta 100 m²/g, determinada por adsorción de nitrógeno, por ejemplo, de acuerdo con la norma DIN-ISO 9277:2003-05.

15 Algunos metales son ubicuos, tales como el sodio, el calcio o el cinc, y trazas de ellos prácticamente están presentes en todas partes, pero tales trazas no se tendrán en cuenta en la descripción de la presente invención. Las trazas de metales, en este contexto, significa cantidades del 0,05 % en moles o menos, sobre el contenido total de metal de metales de transición.

20 Dicho precursor puede contener sulfato, por ejemplo, del 0,1 al 0,5 % en peso de sulfato, determinado por cromatografía iónica. Dicho precursor puede contener carbonato, por ejemplo, del 0,1 al 2 % en peso de carbonato, cada porcentaje referido a la totalidad del peso del precursor.

25 En la etapa (b), se proporciona una fuente de litio, en la que dicha fuente contiene del 0,01 al 2,5 % en peso de fluoruro, uniformemente dispersado dentro de dicha fuente de litio. Se prefiere del 0,05 al 0,5 % en peso. Los porcentajes se refieren a la fuente de litio correspondiente. Dicho fluoruro es preferentemente fluoruro de litio, pero puede portar contraiones distintos del litio y procedentes de impurezas. Preferiblemente, la mayor parte de dicho fluoruro es fluoruro de litio. Aún más preferentemente, dicho fluoruro es fluoruro de litio.

30 Las fuentes de litio se seleccionan de carbonato de litio, óxido de litio, Li₂O e hidróxido de litio, LiOH, e incluyen hidratos de hidróxido de litio, tal como, entre otros, LiOH·H₂O. Se prefiere el óxido de litio, Li₂O, y el hidróxido de litio, LiOH.

35 En dicha fuente de litio, el fluoruro está uniformemente dispersado, preferentemente en forma de fluoruro de litio. La expresión "uniformemente dispersado" significa que no pueden detectarse cristales separados o acumulaciones de fluoruros o incluso de LiF, por ejemplo, mediante difracción de rayos X, distribución del tamaño de partícula, microscopía óptica y SEM/EDX ("scanning electron microscopy/energy dispersive X-ray spectroscopy", microscopía electrónica de barrido/espectroscopía de dispersión de energía de rayos X). Se prefieren y distribución del tamaño de partícula y la difracción de rayos X y SEM/EDX.

40 Preferentemente, dicha fuente de litio que contiene fluoruro se obtiene mediante el reciclado de baterías gastadas, por ejemplo, mediante un proceso de reciclado en el que se recupera carbonato de litio o hidróxido de litio a partir de una solución de sal de litio que incluye un fluoruro, por ejemplo, procedente de un electrolito, tal como LiPF₆, o de un aglutinante polimérico descompuesto que contiene flúor.

45 En una realización de la presente invención, dicho proceso de reciclado comprende las etapas de:

(i) fabricar un polvo negro, a veces también denominado masa negra o masa activa, a partir de la batería de iones de litio gastada mediante la destrucción mecánica de la batería, seguida de un tratamiento térmico,

50 (ii) tratar el polvo negro con al menos uno de Ca(OH)₂ o Mg(OH)₂ en presencia de agua o de un disolvente polar distinto del agua, a una temperatura de al menos 70 °C, preferentemente de 70 a 120 °C,

55 (iii) separar los sólidos del líquido, opcionalmente seguido de un lavado del residuo sólido con un disolvente polar, tal como el agua, preferentemente por filtración, obteniéndose así una solución de hidróxido de litio que contiene fluoruro, y

(iv) eliminar el agua de la solución de hidróxido de litio en una o más etapas, por ejemplo, por evaporación, para obtener LiOH sólido, opcionalmente después de purificar la solución.

60 En otra realización, las etapas (i) a (iii) van seguidas de la etapa (v):

(v) añadir CO₂ o cualquier carbonato hidrosoluble, por ejemplo, Na₂CO₃, para precipitar Li₂CO₃,

65 (vi) separar los sólidos del líquido mediante un procedimiento de separación sólido-líquido, por ejemplo, filtración, seguido opcionalmente de un lavado del residuo sólido con un disolvente polar, tal como agua, obteniéndose así un carbonato de litio sólido que contiene fluoruro.

- 5 El hidróxido de litio fabricado según el proceso de reciclado anterior suele contener del 0,01 al 1,3 % en peso de fluoruro, referido al monohidrato de LiOH, preferentemente del 0,05 al 0,5 % en peso. En función de las condiciones de secado, se obtiene LiOH anhidro en lugar del monohidrato. En este caso, las cantidades características de impurezas antes mencionadas, que están relacionadas con el monohidrato, tienen una concentración mayor, respectivamente, en un factor de aproximadamente 1,75 (que corresponde al peso molar del monohidrato dividido por el peso molar del anhidrato) para el LiOH que esté un 100 % exento de agua.
- 10 El carbonato de litio fabricado según el proceso de reciclado anterior contiene normalmente del 0,01 al 1,5 % en peso de fluoruro, preferentemente del 0,05 al 0,5 % en peso.
- 15 La etapa (c) incluye mezclar óxido u (oxi)hidróxido de metal de transición con dicha fuente de litio que contiene fluoruro y, opcionalmente, con fuente adicional de litio que contiene menos fluoruro, y, opcionalmente, con uno o más dopantes basados en al menos un metal distinto del litio. Tras llevar a cabo la etapa (c), se obtiene una mezcla. La expresión "dicha fuente de litio que contiene fluoruro" es la que se proporciona en la etapa (b). La expresión "que contiene menos fluoruro" se refiere a una comparación con la fuente de litio proporcionada en la etapa (b).
- 20 Las cantidades en que se mezclan precursor y fuente total de litio corresponderán a la estequiometría deseada del material activo de cátodo previsto. Normalmente, se eligen cantidades estequiométricas o incluso un ligero exceso de litio con respecto a metales distintos del litio.
- 25 La etapa (c) puede incluir la mezcla con una fuente adicional de litio que contenga menos fluoruro que la fuente de litio proporcionada en la etapa (b), por ejemplo, de 1 a 15 ppm, o incluso por debajo del nivel de detección.
- 30 Los dopantes se seleccionan entre óxidos, hidróxidos y oxihidróxidos de Mg, Ti, Zr, W, Nb, Ta y, especialmente, de Al. El titanato de litio también es una posible fuente de titanio. Algunos ejemplos de dopantes son MgO, Mg(OH)₂, TiO₂ seleccionado entre rutilo y anatasa, prefiriéndose la anatasa, además titanía básica, tal como TiO(OH)₂, y también Li₄Ti₅O₁₂, ZrO₂, Zr(OH)₄, Li₂ZrO₃, Nb₂O₃, Ta₂O₅, Li₂WO₄, WO₃, MoO₃, Li₂MoO₄, Al(OH)₃, Al₂O₃, Al₂O₃·ac y AlOOH. Se prefieren los compuestos de Al, tales como Al(OH)₃, α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃, Al₂O₃·ac y AlOOH, y TiO₂ u Zr(OH)₄. Los dopantes aún más preferidos son Al₂O₃ seleccionado entre α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃, y el más preferido es γ-Al₂O₃.
- 35 En una realización preferida, el dopante o dopantes se añaden en una cantidad de hasta el 25 % en moles, referidos al metal de transición, preferentemente del 0,1 hasta el 1,5 % en moles.
- 40 Algunos ejemplos de aparatos adecuados para realizar la etapa (c) son los mezcladores de alto cizallamiento, los mezcladores de tambor, los mezcladores de reja de arado y los mezcladores de caída libre.
- 45 En una realización de la presente invención, la etapa (c) se realiza a una temperatura en el intervalo de la temperatura ambiente a 200 °C, preferentemente de 20 a 50 °C.
- 50 En una realización de la presente invención, la etapa (c) tiene una duración de 10 minutos a 2 horas. En función de que se realice o no un mezclado adicional en la etapa (d), se debe realizar una mezcla a fondo en la etapa (c).
- 55 La mezcla del precursor, la fuente de litio de la etapa (b) y, opcionalmente, más fuente de litio y/o uno o más dopantes puede realizarse a la vez o en subetapas, por ejemplo, mezclando en primer lugar una fuente de litio que contiene fluoruro y uno o más dopantes y añadiendo dicha mezcla a un precursor, o mezclando en primer lugar un precursor y una fuente de litio que contenga fluoruro y añadiendo después dopante y más fuente de litio, o mezclando en primer lugar el dopante y el precursor y añadiendo después una fuente de litio que contenga fluoruro de litio y más fuente de litio. Se prefiere mezclar primero el precursor y ambas fuentes de litio y añadir después el dopante.
- 60 En una realización de la presente invención, la etapa (c) comprende dos subetapas:
- (c1) mezclar la fuente de litio que contiene fluoruro y la fuente de litio sin fluoruro y, opcionalmente, dichos uno o más dopantes,
- (c2) mezclar la mezcla obtenida en la etapa c1) con dicho óxido u (oxi)hidróxido de metal de transición.
- 65 En una realización de la presente invención, la relación en peso de la fuente de litio que contiene fluoruro tal como se proporciona en la etapa (b) y la fuente de litio sin fluoruro está en el intervalo de 1:1 y 1:20.
- 60 Aunque es posible añadir un disolvente orgánico, por ejemplo, glicerol o glicol, o agua en la etapa (c), se prefiere realizar la etapa (c) en estado seco, es decir, sin adición de agua o de un disolvente orgánico.
- Se obtiene una mezcla.
- 65 La etapa (d) incluye someter dicha mezcla a tratamiento térmico, por ejemplo, a una temperatura en el intervalo de 600 a 950 °C, preferentemente de 650 a 925 °C.

En una realización de la presente invención, la mezcla obtenida de la etapa (c) se calienta de 650 a 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 0,1 a 10 °C/min.

5 En una realización de la presente invención, la temperatura se eleva en rampa antes de alcanzar la temperatura deseada de 650 a 1000 °C, preferentemente de 750 a 900 °C. Por ejemplo, en primer lugar la mezcla de la etapa (c) se calienta hasta una temperatura de 350 a 550 °C y luego se mantiene constante durante un tiempo de 10 min a 4 horas, y luego se eleva de 650 °C hasta 1000 °C.

10 En realizaciones en las que en la etapa (c) se ha utilizado al menos un disolvente, como parte de la etapa (d), o por separado y antes de comenzar la etapa (d), dichos disolventes se eliminan, por ejemplo, por medio de filtración, evaporación o destilación. de dichos disolventes. Se prefiere la evaporación y la destilación.

15 En una realización de la presente invención, la etapa (d) se realiza en un horno de solera de rodillos, un horno de empuje o un horno giratorio o una combinación de al menos dos de los anteriores. Los hornos giratorios tienen la ventaja de una muy buena homogeneización del material fabricado en ellos. En los hornos de solera de rodillos y en los hornos de empuje, pueden establecerse con bastante facilidad diferentes condiciones de reacción con respecto a las distintas etapas. En los ensayos a escala de laboratorio, también son viables los hornos tubulares y de caja y los hornos de tubo partido.

20 En una realización de la presente invención, la etapa (d) se lleva a cabo en una atmósfera que contiene oxígeno, por ejemplo, en una mezcla de nitrógeno-aire, en una mezcla de gas raro-oxígeno, en aire, en oxígeno o en aire enriquecido con oxígeno. En una realización preferida, la atmósfera en la etapa (d) se selecciona entre aire, oxígeno y aire enriquecido con oxígeno. El aire enriquecido con oxígeno puede ser, por ejemplo, una mezcla 50:50 en volumen de aire y oxígeno. Otras opciones son mezclas 1:2 en volumen de aire y oxígeno, mezclas 1:3 en volumen de aire y oxígeno, mezclas 2:1 en volumen de aire y oxígeno y mezclas 3:1 en volumen de aire y oxígeno.

25 En una realización de la presente invención, la estequiometría del litio en la etapa (c) está en el intervalo del 90 al 95 % en moles con respecto a la suma de los metales de transición y metales distintos del litio del dopante o dopantes, si procede, y la etapa (d) va seguida de otra etapa de mezclado con una fuente de litio y otra etapa de tratamiento térmico.

30 Mediante la realización del proceso de la invención, se fabrica un material activo de cátodo que muestra una excelente estabilidad, tal como una pérdida de capacidad baja y una estabilidad cíclica alta.

35 Otro aspecto de la presente invención es un material activo de cátodo, en lo sucesivo denominado también material activo de cátodo de la invención. El material activo de cátodo de la invención puede describirse mediante la fórmula general $\text{Li}_{1+x}\text{MT}_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ y tiene un diámetro promedio de partícula (D50) en el intervalo de 3 a 16 μm , preferentemente de 5 a 12 μm y más preferentemente de 7 a 10 μm . El metal de transición en el material activo de cátodo de la invención es una combinación de metales según la fórmula (I) y x está en el intervalo de cero a 0,2, e y está en el intervalo de 0,0002 a 0,03, y F está uniformemente distribuido en dicho material activo de cátodo.

40 El flúor, en forma de fluoruro, está distribuido uniformemente en los materiales activos de cátodos de la invención. Esto significa que el F no se acumula en la superficie exterior de las partículas secundarias, sino que se encuentra en el interior de las mismas. Puede acumularse algo de fluoruro en los límites de grano de las partículas primarias pero, preferiblemente, no hay acumulaciones. Además, las partículas secundarias que no contienen flúor son escasas o nulas.

45 Los materiales activos de cátodos de la invención están en forma de partículas. En una realización de la presente invención, el diámetro promedio de partícula (D50) de los materiales activos de cátodos de la invención está en el intervalo de 3 a 16 μm , preferentemente de 5 a 12 μm y más preferentemente de 7 a 10 μm . El diámetro promedio de partícula (D50) en el contexto de la presente invención se refiere a la mediana del diámetro de partícula en función del volumen, como se puede determinar, por ejemplo, por medio de dispersión de luz. En una realización, el precursor tiene una distribución monomodal del diámetro partícula. En otras realizaciones, la distribución de las partículas del precursor puede ser bimodal, por ejemplo, con un máximo en el intervalo de 1 a 5 μm y otro máximo en el intervalo de 7 a 16 μm .

50 La forma de partícula de las partículas secundarias de los materiales activos de cátodos de la invención es preferentemente esférica, es decir partículas que tienen una forma esférica. Las partículas esféricas incluirán no sólo las que sean exactamente esféricas, sino también aquellas en las que el diámetro máximo y mínimo de al menos el 90 % (promedio numérico) de una muestra representativa difieran en no más del 10 %.

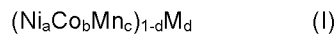
55 En una realización de la presente invención, los materiales activos de cátodos de la invención se componen de partículas secundarias que son aglomerados de partículas primarias. Preferentemente, dicho precursor está compuesto por partículas secundarias esféricas que son aglomerados de partículas primarias. Aún más

preferentemente, dicho precursor está compuesto de partículas secundarias esféricas que son aglomerados de partículas primarias esféricas o plaquetas.

5 En una realización de la presente invención, los materiales activos de cátodos de la invención pueden tener un intervalo de distribución del diámetro de partícula en el intervalo de 0,5 a 0,9, definiéndose el intervalo como $[(D90) - (D10)]$ dividido por $(D50)$, todo ello determinado por análisis LASER. En otra realización de la presente invención, dicho precursor puede tener un intervalo de distribución del diámetro de partícula en el intervalo de 1,1 a 1,8.

10 En una realización de la presente invención, la superficie específica (BET) de los materiales activos de cátodos de la invención está en el intervalo de 0,1 a 1,5 m²/g, preferentemente de 0,2 hasta 1,0 m²/g, determinada por adsorción de nitrógeno, por ejemplo, de acuerdo con la norma DIN-ISO 9277:2003-05.

15 El metal de transición en los materiales activos de cátodos de la invención es una combinación de metales de acuerdo con la fórmula general (I)



con

20 a estando en el intervalo entre 0,6 y 0,99, preferentemente entre 0,6 y 0,95, y más preferentemente entre 0,8 y 0,93,

b siendo cero o estando en el intervalo entre 0,01 y 0,2, preferentemente entre 0,05 y 0,1,

25 c estando en el intervalo de cero a 0,2, preferentemente de 0,03 a 0,15, y

y

30 d estando en el intervalo de cero a 0,1, preferentemente de 0,01 a 0,05,

M es al menos uno de Al, Mg, Ti, Mo, Nb, Ta, W y Zr, y

a + b + c = 1.

35 Otro aspecto de la presente invención se refiere a electrodos que comprenden al menos un material activo de cátodo en partículas de acuerdo con la presente invención. Son especialmente útiles para las baterías de iones de litio. Las baterías de iones de litio que comprenden al menos un electrodo de acuerdo con la presente invención presentan un muy buen comportamiento cíclico/estabilidad. Los electrodos que comprenden al menos un material activo de cátodo de acuerdo con la presente invención también se denominarán en lo sucesivo cátodos de la invención o cátodos de
40 acuerdo con la presente invención.

Específicamente, los cátodos de la invención contienen:

45 (A) al menos un material activo de cátodo en partículas de la invención,

(B) carbono en forma eléctricamente conductora,

(C) un material aglutinante, también denominado aglutinante o aglutinante (C), y, preferentemente,

50 (D) un colector de corriente.

En una realización preferida, los cátodos de la invención contienen:

55 (A) del 80 al 98 % en peso de material activo de cátodo en partículas de la invención,

(B) del 1 al 17 % en peso de carbono,

(C) del 1 al 15 % en peso de aglutinante,

60 refiriéndose los porcentajes a la suma de (A), (B) y (C).

Los cátodos de acuerdo con la presente invención pueden comprender otros componentes. Pueden comprender un colector de corriente, tal como, entre otros, una lámina de aluminio. Pueden comprender además carbono conductor y un aglutinante.

65

Los cátodos según la presente invención contienen carbono con modificación eléctricamente conductora, también denominado brevemente carbono (B). El carbono (B) puede seleccionarse entre hollín, carbono activo, nanotubos de carbono, grafeno y grafito, y entre combinaciones de al menos dos de los anteriores.

- 5 Los aglutinantes (C) adecuados se seleccionan preferentemente entre (co)polímeros orgánicos. Los (co)polímeros adecuados, es decir, homopolímeros o copolímeros, pueden seleccionarse, por ejemplo, entre (co)polímeros que pueden obtenerse por (co)polimerización aniónica, catalítica o por radicales libres, especialmente de polietileno, poliacrilonitrilo, polibutadieno, poliestireno y copolímeros de al menos dos comonómeros seleccionados entre etileno, propileno, estireno, (met)acrilonitrilo y 1,3-butadieno. El polipropileno también es adecuado. También son adecuados el poliisopreno y los poliacrilatos. Se prefiere especialmente el poliacrilonitrilo.

10 En el contexto de la presente invención, se entiende por poliacrilonitrilo no sólo los homopolímeros de poliacrilonitrilo, sino también los copolímeros de acrilonitrilo con 1,3-butadieno o estireno. Se prefieren los homopolímeros de poliacrilonitrilo.

15 En el contexto de la presente invención, polietileno no sólo significa homopolietileno, sino también copolímeros de etileno que comprenden al menos un 50 % en moles de etileno copolimerizado y hasta un 50 % en moles de al menos otro comonómero, por ejemplo, α -olefinas, tales como propileno, butileno (1-buteno), 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno, 1-penteno, y también isobuteno, compuestos vinilaromáticos, por ejemplo, estireno, y también ácido (met)acrílico, acetato de vinilo, propionato de vinilo, los ésteres de alquilo C₁-C₁₀ del ácido (met)acrílico, especialmente acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de n-butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, y también ácido maleico, anhídrido maleico y anhídrido itacónico. El polietileno puede ser HDPE o LDPE.

20 En el contexto de la presente invención, polipropileno no sólo significa homopolipropileno, sino también copolímeros de propileno que comprenden al menos un 50 % en moles de propileno copolimerizado y hasta un 50 % en moles de al menos otro comonómero, por ejemplo, etileno y α -olefinas, tales como butileno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y 1-penteno. El polipropileno es preferentemente isotáctico o fundamentalmente isotáctico.

30 En el contexto de la presente invención, poliestireno no sólo significa homopolímeros de estireno, sino también copolímeros con acrilonitrilo, 1,3-butadieno, ácido (met)acrílico, ésteres de alquilo C₁-C₁₀ del ácido (met)acrílico, divinilbenceno, especialmente 1,3-divinilbenceno, 1,2-difeniletileno y α -metilestireno.

35 Otro aglutinante (C) preferido es el polibutadieno.

Otros aglutinantes (C) adecuados se seleccionan entre poli(óxido de etileno) (PEO), celulosa, carboximetilcelulosa, poliimidias y poli(alcohol vinílico).

40 En una realización de la presente invención, el aglutinante (C) se selecciona de entre aquellos (co)polímeros que tienen un peso molecular promedio M_p en el intervalo de 50 000 a 1 000 000 g/mol, preferentemente a 500 000 g/mol.

El aglutinante (C) puede ser (co)polímeros reticulados o no reticulados.

45 En una realización especialmente preferida de la presente invención, el aglutinante (C) se selecciona de (co)polímeros halogenados, especialmente de (co)polímeros fluorados. Por (co)polímeros halogenados o fluorados se entienden aquellos (co)polímeros que comprenden al menos un (co)monómero (co)polimerizado que tiene al menos un átomo de halógeno o al menos un átomo de flúor por molécula, más preferentemente al menos dos átomos de halógeno o al menos dos átomos de flúor por molécula. Algunos ejemplos son poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), politetrafluoroetileno, poli(fluoruro de vinilideno) (PVdF), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVdF-HFP), copolímeros de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno, copolímeros de perfluoroalquil vinil éter, copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno y copolímeros de etileno-clorofluoroetileno.

50 Los aglutinantes (C) adecuados son especialmente poli(alcohol vinílico) y (co)polímeros halogenados, por ejemplo, poli(cloruro de vinilo) o poli(cloruro de vinilideno), especialmente (co)polímeros fluorados, tales como poli(fluoruro de vinilo) y especialmente poli(fluoruro de vinilideno) y politetrafluoroetileno.

55 Los cátodos de la invención pueden comprender del 1 al 15 % en peso de uno o más aglutinantes, referidos al material activo de cátodo de la invención. En otras realizaciones, los cátodos de la invención pueden comprender del 0,1 hasta 60 menos de 1 % en peso de uno o más aglutinantes.

Otro aspecto de la presente invención es una batería, que contiene al menos un cátodo que comprende material activo de cátodo de la invención, carbono y aglutinante, al menos un ánodo y al menos un electrolito.

65 Las realizaciones de los cátodos de la invención se han descrito anteriormente en detalle.

ES 3 009 936 T3

Dicho ánodo puede contener al menos un material activo de ánodo, tal como carbono (grafito), TiO_2 , óxido de litio y titanio, silicio o estaño. Dicho ánodo puede contener además un colector de corriente, por ejemplo, una lámina metálica, tal como una lámina de cobre.

- 5 Dicho electrolito puede comprender al menos un disolvente no acuoso, al menos una sal electrolítica y, opcionalmente, aditivos.

10 Los disolventes no acuosos para los electrolitos pueden ser líquidos o sólidos a temperatura ambiente y se seleccionan preferentemente entre polímeros, éteres cíclicos o acíclicos, acetales cíclicos y acíclicos y carbonatos orgánicos cíclicos o acíclicos.

15 Algunos ejemplos de polímeros adecuados son, en concreto, polialquilenglicoles, preferentemente poli(alquilen $\text{C}_1\text{-C}_4$)glicoles y, en especial, polietilenglicoles. En este caso, los polietilenglicoles pueden comprender hasta un 20 % en moles de uno o más (alquilen $\text{C}_1\text{-C}_4$)glicoles. Los polialquilenglicoles son preferentemente polialquilenglicoles con dos terminaciones finales de metilo o etilo.

El peso molecular M_p de los polialquilenglicoles adecuados y, en concreto, de los polietilenglicoles adecuados, puede ser de al menos 400 g/mol.

- 20 El peso molecular M_p de los polialquilenglicoles adecuados y, en particular, de los polietilenglicoles adecuados puede ser de hasta 5 000 000 g/mol, preferentemente de hasta 2 000 000 g/mol.

25 Algunos ejemplos de éteres acíclicos adecuados son, por ejemplo, diisopropil éter, di-n-butil éter, 1,2-dimetoxietano, 1,2-dietoxietano, dándose preferencia al 1,2-dimetoxietano.

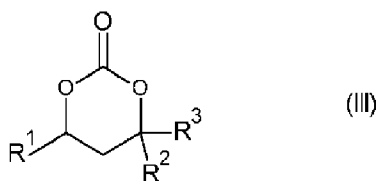
Algunos ejemplos de éteres cíclicos adecuados son tetrahidrofurano y 1,4-dioxano.

30 Algunos ejemplos de acetales acíclicos adecuados son, por ejemplo, dimetoximetano, dietoximetano, 1,1-dimetoxietano y 1,1-dietoxietano.

Algunos ejemplos de acetales cíclicos adecuados son 1,3-dioxano y, en concreto, 1,3-dioxolano.

35 Algunos ejemplos de carbonatos orgánicos acíclicos adecuados son carbonato de dimetilo, carbonato de etilo y carbonato de dietilo.

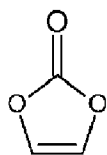
Algunos ejemplos de carbonatos orgánicos cíclicos adecuados son los compuestos de las fórmulas generales (II) y (III):



45 en las que R^1 , R^2 y R^3 pueden ser idénticos o diferentes y se seleccionan entre hidrógeno y alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo, siendo R^2 y R^3 preferentemente no ambos terc-butilo.

En realizaciones especialmente preferidas, R^1 es metilo y R^2 y R^3 son cada uno hidrógeno, o R^1 , R^2 y R^3 son cada uno hidrógeno.

- 50 Otro carbonato orgánico cíclico preferido es el carbonato de vinileno, de fórmula (IV):



(IV)

5 El disolvente o disolventes se utilizan preferentemente en un estado sin agua, es decir, con un contenido de agua comprendido entre 1 ppm y un 0,1% en peso, que puede determinarse, por ejemplo, mediante valoración de Karl-Fischer.

10 El electrolito (C) además comprende al menos una sal electrolítica. Las sales electrolíticas adecuadas son, en concreto, las sales de litio. Algunos ejemplos de sales de litio adecuadas son LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_3$, imidas de litio, tales como $\text{LiN}(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_2$, en los que n es un número entero comprendido entre 1 y 20, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, Li_2SiF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 y sales de fórmula general $(\text{C}_n\text{F}_{2n+1}\text{SO}_2)_t\text{YLi}$, en las que m se define como sigue:

t = 1, cuando Y se selecciona entre oxígeno y azufre,

15 t = 2, cuando Y se selecciona entre nitrógeno y fósforo, y

t = 3, cuando Y se selecciona entre carbono y silicio.

20 Las sales electrolíticas preferidas se seleccionan de $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , dándose especial preferencia a LiPF_6 y $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$.

25 En una realización de la presente invención, las baterías de acuerdo con la invención comprenden uno o más separadores por medio de los cuales los electrodos se separan mecánicamente. Los separadores adecuados son películas poliméricas, en especial películas poliméricas porosas, que no reaccionan con el litio metálico. Los materiales especialmente adecuados para los separadores son las poliolefinas, en especial el polietileno poroso formador de película y el polipropileno poroso formador de película.

30 Los separadores compuestos de poliolefina, en especial polietileno o polipropileno, pueden tener una porosidad en el intervalo del 35 al 45 %. Los diámetros de poro adecuados se encuentran, por ejemplo, entre 30 y 500 nm.

En otra realización de la presente invención, los separadores se pueden seleccionar entre materiales no tejidos de PET rellenos de partículas inorgánicas. Dichos separadores pueden tener una porosidad comprendida en el intervalo del 40 al 55 %. Los diámetros de poro adecuados se encuentran, por ejemplo, entre 80 y 750 nm.

35 Las baterías de acuerdo con la invención además comprenden una carcasa que puede tener cualquier forma, por ejemplo, cuboideo o la forma de un disco cilíndrico o un bote cilíndrico. En una variante, se utiliza como carcasa una lámina metálica configurada como una bolsa.

40 Las baterías según la invención muestran una buena estabilidad cíclica y una pérdida de capacidad baja.

45 Las baterías según la invención pueden comprender dos o más celdas electroquímicas que, combinadas entre sí, por ejemplo, pueden estar conectadas en serie o conectadas en paralelo. Es preferible la conexión en serie. En las baterías de acuerdo con la presente invención, al menos una de las celdas electroquímicas contiene al menos un electrodo de acuerdo con la invención. Preferentemente, en las celdas electroquímicas de acuerdo con la presente invención, la mayoría de las celdas electroquímicas contienen un cátodo de acuerdo con la presente invención. Aún más preferentemente, en las baterías de acuerdo con la presente invención todas las celdas electroquímicas contienen cátodos de acuerdo con la presente invención.

50 La presente invención proporciona además el uso de baterías según la invención en aparatos, en concreto en aparatos móviles. Algunos ejemplos de aparatos móviles son los vehículos, por ejemplo, automóviles, bicicletas, aviones o vehículos acuáticos, tales como barcos o navíos. Otros ejemplos de aparatos móviles son los que se mueven manualmente, por ejemplo, ordenadores, especialmente portátiles, teléfonos o herramientas manuales eléctricas, por ejemplo, en el sector de la construcción, especialmente taladros, destornilladores a pilas o grapadoras a pilas.

55 La presente invención se ilustra además mediante los siguientes ejemplos prácticos.

Descripción de los procedimientos

60 El Li dentro de soluciones acuosas se determinó mediante espectroscopia de emisión óptica utilizando un plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Instrumento: ICP-OES Agilent 5100 SVDV; longitud de onda: Li 670,783 nm; patrón interno: Sc 361,383 nm; factor de dilución: Li; calibración: externa.

El análisis elemental de flúor y fluoruro se realizó de acuerdo con procedimientos normalizados: DIN EN 14582:2016-12 en lo que respecta a la preparación de la muestra para la determinación del contenido global de flúor (muestras de residuos); el procedimiento de detección es una medición con electrodo selectivo de iones. DIN 38405-D4-2:1985-07 (muestras de agua; digestión de sólidos inorgánicos con posterior destilación con soporte ácido y determinación de fluoruros mediante electrodo selectivo de iones).

Materiales de partida:

LiOH·H₂O "de calidad de batería", en lo sucesivo también denominado "LiOH c.b.", disponible en el mercado en Livent, con un contenido en fluoruro inferior a 5 ppm.
El LiF se obtiene en el mercado de Sigma Aldrich

I. Suministro de materiales de partida para la calcinación

I.1 Síntesis de un precursor, etapa (a. 1)

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

La reacción de coprecipitación se inició introduciendo 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 de 8 horas. La solución de metales de transición contenía sulfatos de Ni, Co y Mn en una relación molar de 8,3:1,2:0,5 y una concentración total de metales de transición de 1,65 mol/kg. La solución acuosa de hidróxido de sodio contenía una solución de hidróxido de sodio al 25 % en peso y una solución de amoníaco al 25 % en peso en una relación en peso de 6. El valor del pH se mantuvo en 12 por medio del suministro por separado de una solución acuosa de hidróxido de sodio. Desde el inicio de todos los suministros, el licor madre se retiró continuamente. Al cabo de 33 horas se interrumpieron todos los flujos de suministro. 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. (D50): 10 µm.

I.2 Síntesis de un LiOH que contiene LiF, etapa (b.1)

Se trató una cantidad de aproximadamente 1 t de material de desecho de baterías tratado mecánicamente que contenía material activo de cátodo gastado que contenía níquel, cobalto y manganeso, carbono orgánico en forma de grafito y hollín y electrolito residual, y se trataron otras impurezas que comprendían, entre otros, compuestos de flúor, fósforo y calcio, para obtener una masa reducida de acuerdo con el proceso descrito en Jia Li *et al.*, Journal of Hazardous Materials, 2016, 302, 97-104. La atmósfera dentro del sistema de calcinación era aire cuyo oxígeno reacciona con el carbono del material de desecho de baterías para formar monóxido de carbono, y la temperatura de tratamiento fue de 800 °C.

Tras reaccionar y enfriarse hasta la temperatura ambiente, el material tratado térmicamente se recuperó del horno, se trató mecánicamente para obtener un material en partículas y se analizó mediante difracción de rayos X de polvos, análisis elemental y distribución del tamaño de partícula.

El contenido de Li era del 3,6 % en peso, que actúa como referencia para el siguiente procedimiento de lixiviación (véase a continuación). El flúor (un 2,6 % en peso) está representado principalmente como fluoruro inorgánico (un 2,3 % en peso). El tamaño de partícula era muy inferior a 1 mm; se determina que D50 es de 17,36 µm.

Comparando el patrón de DRX obtenido con los patrones de referencia calculados de Ni (que es idéntico al de Co_xNi_{1-x}, x = 0 a 0,6), Co, Li₂CO₃ y LiAlO₂, puede concluirse que el Ni está presente exclusivamente en forma de fase metálica, en forma de Ni puro o en forma de una aleación en combinación con Co. Toda la muestra presenta un comportamiento ferromagnético típico cuando entra en contacto con un material magnético permanente. Como sales de litio, tanto Li₂CO₃ como LiAlO₂ se identifican claramente por su patrón de difracción característico.

Lixiviación de la masa negra tratada térmicamente con Ca(OH)₂:

Se carga un matraz de PFA con 30 g del mencionado material de desecho de batería tratado térmicamente y con 9 g de Ca(OH)₂ sólido. Se mezclan los sólidos. A continuación, se añaden 200 g de agua con agitación y se somete la mezcla a reflujo durante 6 horas. Transcurridas 6 horas, el contenido sólido se retira por filtración y se toman muestras del filtrado que se analizan en relación con el Li (c(Li) = 0,49 % en peso) y el F (c(F) = 0,015 % en peso).

LiOH sólido del filtrado de LiOH lixiviado

El filtrado obtenido del experimento descrito anteriormente se trata a continuación por secado para producir LiOH sólido en forma de monohidrato, y dicho LiOH contiene fluoruro. Se aplican dos procedimientos diferentes para ajustar el contenido de flúor:

(A) De 150 ml del filtrado que contenía un 0,49 % en peso de litio y un 0,015 % en peso de fluoruro, se evaporó completamente el agua (40 °C, 42 mbares). Se obtuvo LiOH·LiF.1. Una DRX de LiOH·LiF.1 revela pequeñas impurezas de Li₂CO₃. Esto último se debe al contacto con el aire durante la mayoría de las etapas del proceso. Junto a las impurezas basadas en el carbono, el análisis elemental revela que el fluoruro es una de las principales impurezas (c(F) = 0,5 % en peso).

(B) Otros 150 ml de un filtrado procedente de otro experimento de lixiviación con LiOH que contenía un 0,49 % en peso de litio y un 0,015 % en peso de fluoruro se concentraron por evaporación (40 °C, 42 mbares) en un factor de 6 (c(Li) = 2,94 % en peso), se filtraron y finalmente se secaron aplicando 40 °C y un flujo constante de nitrógeno durante 24 h. Una DRX de LiOH·LiF.2 revela pequeñas impurezas de Li₂CO₃. Esto último se debe al contacto con el aire durante la mayoría de las etapas del proceso. Junto a las impurezas basadas en el carbono, el análisis elemental revela que el fluoruro es una de las principales impurezas (c(F) = 0,25 % en peso).

I.3 Síntesis de un Li₂CO₃ que contiene fluoruro, etapa (b.2)

Se introdujo CO₂ en una solución de LiOH que contenía un 2,6 % en peso de litio y un 0,017 % en peso de fluoruro durante siete horas (condiciones ambientales, aproximadamente 5 l/h). Inmediatamente, los sólidos blancos se hicieron visibles. Tras 7 horas, los sólidos se filtraron, se secaron y se analizaron por DRX y por análisis elemental (Li = 19,0 % en peso, F = 0,22 % en peso).

II. Fabricación de materiales activos de cátodos

II.1 Etapa de mezcla, etapa (c.1), y calcinación, etapa (d.1)

Etapa (c.1): Los precursores MT-OH.1 y LiOH·LiF.1 y Al₂O₃, con un tamaño promedio de cristalito de 6 nm, se mezclaron en un mezclador de laboratorio MICROTIRON de Kinematica en una relación molar de Al/(Ni+Co+Mn) = 0,01, y Li/Ni+Co+Mn+Al = 1,02:1 durante tres veces un minuto.

Etapa (d.1): La mezcla de la etapa (c.1) se calentó hasta 780 °C y se mantuvo durante 6 h en un flujo forzado de oxígeno. Una vez enfriado hasta la temperatura ambiente, el polvo se desaglomeró y se tamizó a través de una malla de 32 µm. Se obtuvo CAM.1. No se detecta acumulación de flúor.

Se determinó D50 = 12 µm mediante la técnica de difracción láser en un instrumento Mastersizer 3000 de Malvern Instruments. El contenido en Li y metales de transición se determinó mediante análisis ICP. Se determinó que la humedad residual a 250 °C era inferior a 300 ppm.

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en semiceldas de tipo moneda para mostrar una excelente capacidad de descarga del primer ciclo y estabilidad cíclica.

II.2 Fabricación de un material activo de cátodo de CMA.2

Se utiliza LiOH·H₂O "de calidad de batería", en lo sucesivo también denominado "LiOH c.b.", disponible en el mercado en Livent, con un contenido en fluoruro inferior a 5 ppm para sustituir parcialmente al LiOH·LiF.1.

Etapa (c.2): El precursor MT-OH.1 y una mezcla de LiOH c.b. y LiOH·LiF.1 y Al₂O₃, con tamaño un promedio de cristalito de 6 nm, se mezclaron en un mezclador de laboratorio MICROTIRON de Kinematica en una relación molar de Al/(Ni+Co+Mn) = 0,01, y Li/Ni+Co+Mn+Al = 1,02:1 durante tres veces un minuto. La relación en peso entre LiOH c.b. y LiOH·LiF.1 es de 1:1. Se obtiene una mezcla.

Etapa (d.2): Se repite la etapa (d.1) pero con la mezcla resultante de la etapa (c.2). Una vez enfriado hasta la temperatura ambiente, el polvo se desaglomeró y se tamizó a través de una malla de 32 µm. Se obtuvo CAM.2. No se detecta acumulación de flúor.

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en semiceldas de tipo moneda para mostrar una excelente capacidad de descarga del primer ciclo y estabilidad cíclica.

II.3 Fabricación de un material activo de cátodo comparativo, C-CAM.3

Etapa comparativa C-(b.3):

Se mezcla LiOH·H₂O c.b. con LiF en una proporción en peso de 99,66:0,34, correspondiente a CAM.1. Se obtiene una premezcla. Como se aprecia en los cristales, todavía hay cristales de LiF en la premezcla.

Etapa C-(c.3): El precursor MT-OH.1 y la premezcla de la etapa C-(b.3) y Al_2O_3 , con un diámetro promedio de partícula de 6 nm, se mezclaron en un mezclador de laboratorio MICROTRON de Kinematica en una relación molar de $Al/(Ni+Co+Mn) = 0,01$, y $Li/Ni+Co+Mn+Al = 1,02:1$ durante tres veces un minuto. Se obtiene una mezcla.

- 5 Etapa C-(d.3): Se repite la etapa (d.1) pero con la mezcla resultante de la etapa C-(c.3). Una vez enfriado hasta la temperatura ambiente, el polvo se desaglomeró y se tamizó a través de una malla de 32 μm . Se obtuvo C-CAM.3. Varias muestras de C-CAM.3 mostraron un comportamiento diferente e inconstante en comparación con CAM.1 y CAM.2.

10 III Pruebas del material activo del cátodo

III.1 Fabricación de electrodos, procedimiento general

- 15 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 una solución de aglutinante (al 3 % en peso) y negro de carbono (Super C65, al 3 % en peso). Después de la mezcla mediante el uso de un mezclador centrífugo planetario (ARE-250, Thinky Corp., Japón), se añadió cualquiera de CAM de la invención (o CAM comparativo) (al 94 % en peso) y se volvió a mezclar la suspensión para obtener una suspensión espesa sin grumos. El contenido en sólidos de la suspensión espesa se ajustó al 61 %. La suspensión espesa se revistió sobre una lámina de aluminio mediante el uso de un revestidor por contacto de rodillos (Mathis AG) Antes de su uso, se calandraron todos los electrodos. El espesor del material de cátodo fue de 100 μm , lo que corresponde a 6,5 mg/cm^2 . Todos los electrodos se secaron a 105 °C durante 7 horas antes del montaje de la batería.

III.2 Fabricación de electrolitos

- 25 Se preparó una composición de electrolito de base que contenía $LiPF_6$ 1 M en 3:7 en peso de carbonato de etileno y carbonato de etilmetilo (EL de base 1).

III.3 Fabricación de celdas de ensayo

- 30 Se ensamblaron y sellaron en una cabina con guantes llena de Ar 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. 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).

IV. Evaluación del rendimiento de celdas

Evaluación del rendimiento de las semiceldas de tipo moneda

- 40 El rendimiento de la celda se evaluó mediante el uso de la batería de tipo moneda producida.

- 45 El rendimiento inicial y el rendimiento de velocidad se midieron de la siguiente manera: Las semiceldas de tipo moneda de acuerdo con III.3 se ensayaron en un intervalo de tensión entre 4,3 V y 3,0 V a 25 °C. Para los ciclos iniciales, la carga y la descarga se realizaron en el modo CC, es decir, se aplicó una corriente constante (CC) de 0,1 C hasta alcanzar 4,3 V durante la carga o 3,0 V durante la descarga, respectivamente. Tras los ciclos de formación iniciales, la propiedad de velocidad se midió en modo CC con una corriente de descarga constante de 3C.

- 50 El rendimiento del ciclo y el crecimiento de la resistencia se ensayaron como sigue: Tras la evaluación del rendimiento inicial, las celdas de tipo moneda se sometieron a ciclos con una corriente de carga constante de 0,5 C y una corriente de descarga constante de 1 C a 25 °C durante 100 ciclos. El crecimiento de la resistencia se midió al principio de cada ciclo de descarga determinando la caída de tensión al cabo de 30 segundos.

- 55 Las baterías basadas en los materiales activos de cátodos de la invención son superiores. En especial, CAM.1 y CAM.2 muestran una mayor estabilidad cíclica y un menor crecimiento de la resistencia en comparación con C-CAM.3. En especial, varias muestras de C-CAM.3 mostraron un comportamiento electroquímico totalmente diferente. Sin querer ceñirse a ninguna teoría específica, los inventores suponen que algunas muestras de C-CAM.3 contienen fluoruro y otras no.

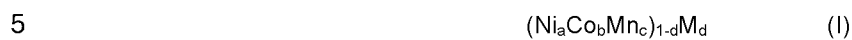
60

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la fabricación de un material activo de cátodo dopado con fluoruro, en el que dicho proceso comprende las etapas de
- 5 (a) proporcionar una partícula de óxido u (oxi)hidróxido de metal de transición, en el que el metal de transición es una combinación de metales según la fórmula general (I), en el que dicha partícula de óxido u (oxi)hidróxido tiene un diámetro promedio de partícula (D50) comprendido entre 3 y 16 μm ,
- 10 $(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)_{1-d}\text{M}_d$ (I)
- con
- 15 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
- 20 d estando en el intervalo de cero a 0,1,
- M es al menos uno de Al, Mg, Ti, Mo, Nb, Ta, W y Zr, y
- 25 $b + c > \text{cero}$, y $a + b + c = 1$,
- (b) proporcionar una fuente de litio que contenga del 0,01 al 2,5 % en peso de fluoruro, uniformemente dispersado en dicha fuente de litio, en el que la fuente de litio se selecciona entre hidróxido de litio, óxido de litio y carbonato de litio,
- 30 (c) mezclar dicho óxido u (oxi)hidróxido de metal de transición con dicha fuente de litio que contenga fluoruro y, opcionalmente, con una fuente adicional de litio que contenga menos fluoruro y, opcionalmente, con uno o más dopantes basados en al menos un metal distinto del litio,
- 35 (d) tratar térmicamente la mezcla obtenida en la etapa (c).
2. Un proceso según la reivindicación 1, en el que la fuente de litio se selecciona de hidróxido de litio y óxido de litio.
3. Un proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que la etapa (c) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 600 a 950 $^{\circ}\text{C}$.
- 40 4. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación en peso entre la fuente de litio que contiene fluoruro y la fuente de litio sin fluoruro está comprendida entre 1:1 y 1:20.
- 45 5. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha etapa de mezclado (c) se realiza en al menos dos subetapas:
- (c1) mezclar la fuente de litio que contiene fluoruro y la fuente de litio sin fluoruro y, opcionalmente, dichos uno o más dopantes,
- 50 (c2) mezclar la mezcla obtenida en la etapa c1) con dicho óxido u (oxi)hidróxido de metal de transición.
6. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el dopante o los dopantes se seleccionan entre óxidos e hidróxidos de Al, Mg y metales de transición seleccionados de Ti, Mo, Nb, Ta, W y Zr.
- 55 7. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha fuente de litio en la que el fluoruro está uniformemente dispersado se obtiene mediante un proceso de reciclado de baterías gastadas.
8. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho fluoruro es fluoruro de litio.
- 60 9. Un proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la estequiometría del litio en la etapa (c) está en el intervalo del 90 al 95 % en moles con respecto a la suma de metales de transición y metales distintos del litio del dopante o dopantes, si procede, y la etapa (d) va seguida de otra etapa de mezclado con una fuente de litio y otra etapa de tratamiento térmico.
- 65 10. Un material activo catódico en partículas según la fórmula general $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_{2-y}\text{F}_y$ y que tienen un diámetro promedio de partícula (D50) dentro del intervalo de 3 a 16 μm , en el que el metal de transición incluye Ni y al menos

ES 3 009 936 T3

uno de Mn y Co, y el metal de transición es una combinación de metales según la fórmula general (I), y en el que x está dentro del intervalo de cero a 0,2, y en el que y está comprendido entre 0,0002 y 0,03, y en el que F está distribuido uniformemente en dicho material activo de cátodo,



con

- 10 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
15 d estando en el intervalo de cero a 0,1,
M es al menos uno de Al, Mg, Ti, Mo, Nb, Ta, W y Zr, y
20 $a + b + c = 1$.

11. Un cátodo que contiene:

- (A) al menos un material activo de cátodo en partículas según la reivindicación 10,
25 (B) carbono en forma eléctricamente conductora,
(C) un aglutinante.

12. Una batería que contiene:

- 30 (1) al menos un electrodo según la reivindicación 11,
(2) al menos un ánodo, y
35 (3) al menos un electrolito.