

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 505**

51 Int. Cl.:

H01M 10/54 (2006.01)

H01M 10/0562 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.10.2020** **E 20202581 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.04.2024** **EP 3813182**

54 Título: **Método de reciclaje de electrolito sólido a base de óxido con fase original, método de fabricación de baterías delitio y baterías ecológicas de las mismas**

30 Prioridad:

25.10.2019 TW 108138562

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

16.10.2024

73 Titular/es:

PROLOGIUM TECHNOLOGY CO., LTD. (50.0%)
No.6-1, Ziqiang 7th Rd. Zhongli Dist.
Taiwán City 32023, CN y
PROLOGIUM HOLDING INC. (50.0%)

72 Inventor/es:

YANG, SZU-NAN

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 982 505 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

Método de reciclaje de electrolito sólido a base de óxido con fase original, método de fabricación de baterías de litio y baterías ecológicas de las mismas

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a un método de reciclaje y reutilización de baterías de litio, en particular a un método de reciclaje de electrolito sólido a base de óxido con fase original, a un método de fabricación de baterías de litio y baterías ecológicas de las mismas.

Técnica relacionada

[0002] El electrolito líquido se usa normalmente en la batería secundaria de iones de litio existente como medio para el transporte de iones de litio. Sin embargo, la naturaleza volátil del electrolito líquido puede afectar negativamente al cuerpo humano y al medio ambiente. Además, también supone un gran problema de seguridad para los usuarios de baterías debido a la inflamabilidad del electrolito líquido.

[0003] Además, una razón para la desestabilización de baterías de litio es la mayor actividad superficial del electrodo negativo y el mayor voltaje del electrodo positivo. Cuando el electrolito líquido entra en contacto directamente con los electrodos, las interfaces entre ellos se desestabilizan y se produce la reacción exotérmica para formar una capa de pasivación. Estas reacciones consumirían el electrolito líquido y el ion de litio y generarían calor. Cuando se produce un cortocircuito local, la temperatura local aumenta rápidamente. La capa de pasivación se volverá inestable y liberará calor. Esta reacción exotérmica es acumulativa y hace que la temperatura de toda la batería siga aumentando. Uno de los problemas de seguridad al usar una batería es que, una vez que la temperatura de la batería aumenta a una temperatura inicial (temperatura de activación), se inicia la fuga térmica para provocar una ignición o explosión de la batería. Ese es un gran problema de seguridad con respecto a su uso.

[0004] En los últimos años, los electrolitos sólidos son una investigación de enfoque. La conductividad iónica de los electrolitos sólidos es similar a la conductividad iónica de los electrolitos líquidos, sin tener la propiedad de evaporarse y quemarse. Además, las interfaces entre los electrolitos sólidos y la superficie de los materiales activos son relativamente estables, independientemente de la forma química o electroquímica, para mejorar en gran medida la seguridad de las baterías de litio.

[0005] Por lo tanto, se espera que las baterías de litio de estado sólido o cuasi sólidas reemplacen a las baterías de litio con electrolitos orgánicos para resolver los problemas de seguridad de las baterías de litio. Además, la densidad energética de las baterías aumenta de manera considerable mediante más diseños.

[0006] Sin embargo, con la aplicación generalizada de estas baterías de litio, se acumulará una gran cantidad de baterías de litio de estado sólido o cuasi sólidas usadas. Un problema importante y una consideración inevitable en este campo con la retirada de estas baterías de litio usadas a bajo coste es un bajo consumo de recursos y un impacto ambiental relativamente pequeño.

[0007] La patente japonesa JP3015423 B2 describe un proceso para la retirada de celdas de almacenamiento recargables a base de sodio y azufre.

[0008] La patente estadounidense US6150050 describe un método para recuperar material activo de óxido de litio y manganeso de un conjunto de electrodo positivo/colector de corriente.

RESUMEN DE LA INVENCION

[0009] Un objetivo de esta invención, tal y como se define en las reivindicaciones adjuntas, es proporcionar un método de reciclaje de electrolito sólido a base de óxido con fase original, un método de fabricación de baterías de litio y baterías ecológicas de las mismas para resolver las deficiencias anteriores. Puede retirar eficazmente el electrolito sólido a base de óxido de las baterías de iones metálicos de estado sólido o cuasi sólidas usadas para evitar la contaminación ambiental.

[0010] Además, otro objetivo de esta invención es proporcionar un método de reciclaje de electrolito sólido a base de óxido con fase original, un método de fabricación de baterías de litio y baterías ecológicas de las mismas, en el que se logra el reciclaje de la fase original del electrolito sólido a base de óxido sin dañar la estructura ni los materiales. Además, el electrolito sólido a base de óxido reciclado se puede reutilizar en una nueva batería de litio montada en la línea de producción. Por lo tanto, se reduce el coste de fabricación de las baterías de iones metálicos de estado sólido o cuasi sólidas.

[0011] Para implementar lo anteriormente mencionado, esta invención divulga el método de reciclaje de electrolito sólido a base de óxido con fase original, que incluye los siguientes pasos: obtener una batería con un electrolito sólido a base de óxido con un tamaño original y las características de un material original; desmontar la batería para obtener una parte de procesamiento que incluye al menos un electrodo y el electrolito sólido a base de óxido; retirar una sustancia orgánica de la parte de procesamiento, de modo que la parte de procesamiento siga siendo esencialmente una composición de sustancia inorgánica; separar la composición de sustancia inorgánica para obtener el electrolito sólido a base de óxido; y purificar el electrolito sólido a base de óxido para obtener un electrolito sólido a base de óxido reciclado con el tamaño original y las características del material original. Mediante el método de reciclaje anterior, se pueden retirar eficazmente las baterías de iones metálicos de estado sólido o cuasi sólidas usadas para evitar la contaminación ambiental, y se logra el reciclaje de la fase original del electrolito sólido a base de óxido sin dañar la estructura ni los materiales.

[0012] Además, el electrolito sólido a base de óxido reciclado anterior se puede reutilizar para fabricar la batería de litio. Por lo tanto, se reduce el coste de fabricación de las baterías de iones metálicos de estado sólido o cuasi sólidas. Además, las baterías ecológicas fabricadas también pueden cumplir con los requisitos de protección ambiental para reducir el consumo de recursos y la contaminación ambiental.

[0013] Un alcance adicional de aplicabilidad de la presente invención resultará evidente a partir de la descripción detallada proporcionada a continuación. Sin embargo, se debe entender que la descripción detallada y los ejemplos específicos, si bien indican formas de realización preferidas de la invención, se dan únicamente a modo de ilustración.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0014] La presente invención se entenderá mejor a partir de la descripción detallada proporcionada a continuación únicamente como ilustración y, por lo tanto, no es limitativa de la presente invención, y donde:

La figura 1 es un diagrama de flujo que ilustra un ejemplo de pasos para un método de reciclaje de electrolito sólido a base de óxido con fase original según la presente invención.

La figura 2 es un diagrama esquemático de la batería de litio usada según la presente invención.

La figura 3 es un diagrama de bloques de un ejemplo de un modo de producción para la reutilización del electrolito sólido a base de óxido reciclado según la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

[0015] En esta invención, se considera que el electrolito sólido a base de óxido solo se usa como vía de transporte de iones y no participa en la inserción y extracción de iones de litio durante los ciclos de carga y descarga. Su tamaño, estructura cristalina y sus características del material no se destruyen, incluso después de ciclos repetidos de carga y descarga. Por lo tanto, el reciclaje de la fase original del electrolito sólido a base de óxido se logra sin dañar la estructura ni los materiales. El electrolito sólido a base de óxido reciclado tiene los estados equivalentes al material usado inicialmente.

[0016] Consulte la figura 1, que es un diagrama de flujo que ilustra un ejemplo de pasos para el método de reciclaje de electrolito sólido a base de óxido con fase original según la presente invención. En primer lugar, en el paso S1, se obtiene una batería con un electrolito sólido a base de óxido. La batería incluye baterías de iones metálicos de estado sólido o cuasi sólidas, baterías de litio, por ejemplo, como las que no se pueden utilizar después de múltiples ciclos de carga y descarga, el proceso de fabricación inadecuado se usa solo durante unos pocos ciclos de carga y descarga, u otra retirada o daños provocados por el hombre. En otras palabras, la batería de iones metálicos debe tener una cierta cantidad de electrolito sólido a base de óxido con un tamaño original y las características de un material original.

[0017] El electrolito sólido a base de óxido puede ser un electrolito sólido a base de óxido con estructura de fluorita. Por ejemplo, puede ser circonia estabilizada con itria (YSZ) con una fracción molar del 3 al 10 %. El electrolito sólido a base de óxido puede ser un electrolito sólido a base de óxido con estructura de perovskita (ABO_3), como LaGaO_3 dopada. O el electrolito sólido a base de óxido puede ser $\text{Li}_{1+x+y}(\text{Al}, \text{Ga})_x(\text{Ti}, \text{Ge})_{2-x}\text{Si}_y\text{P}_{3-y}\text{O}_{12}$, donde $0 \leq x \leq 1$ y $0 \leq y \leq 1$. Además, el electrolito sólido a base de óxido puede ser $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$, $\text{Na}_{3.3}\text{Zr}_{1.7}\text{La}_{0.3}\text{Si}_3\text{PO}_{12}$, $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{10.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$, $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3x}\text{TiO}_3$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, $\text{Li}_{0.38}\text{La}_{0.56}\text{Ti}_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_3$, o $\text{Li}_{0.34}\text{LaTiO}_{2.94}$; o LLZO (óxido de litio, lantano y circonio, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$).

[0018] A continuación, en el paso S2, se desmonta la batería para obtener una parte de procesamiento y se realiza el tratamiento de descarga si es necesario. En este paso, se realiza principalmente un desmontaje físico para desmontar el alojamiento externo, como una bolsa de papel de aluminio, una carcasa, etc., dependiendo principalmente del tipo de baterías de iones metálicos. La parte de procesamiento después del desmontaje es principalmente la porción de celda, como se muestra en la figura 2, que incluye dos electrodos 20, 30 y la capa de electrolito sólido 40. Según la estructura general, los electrodos 20, 30 incluyen, además, los colectores de

corriente 21, 31 y las capas de material activo 22, 32. El dibujo mostrado en esta figura es solo ilustrativo y no pretende ser limitativo. Por ejemplo, la batería de iones metálicos también puede incluir un separador, y los electrolitos sólidos se pueden distribuir en la batería, no en forma de capas. Además, la posición de disposición y la secuencia de los colectores de corriente 21, 31 y las capas de material activo 22, 32 también se pueden cambiar según diferentes tipos. Además, según las diferentes estructuras de las baterías de iones metálicos, el método de desmontaje físico también puede implicar el desmontaje del electrodo de partículas, como los colectores de corriente metálicos. Depende principalmente de factores, como la conveniencia del desmontaje, la seguridad del desmontaje y la no destrucción del electrolito sólido de óxido. Por lo tanto, la parte de procesamiento después del desmontaje puede incluir al menos un electrodo y el electrolito sólido a base de óxido.

[0019] En el paso S3, se elimina una sustancia orgánica de la parte de procesamiento. El método de retirada puede ser un proceso por vía húmeda o un proceso por vía seca. Por ejemplo, cada capa de la batería de iones metálicos, como entre los electrodos 20, 30, y la capa de electrolito sólido 40 o entre los materiales dentro de cada capa, está adherida con un aglutinante. Por lo tanto, el proceso por vía húmeda se realiza disolviendo al menos uno de los aglutinantes para hacer que las capas o los materiales se separen entre sí. El solvente usado en el proceso por vía húmeda se puede ajustar para que la sustancia orgánica se disuelva. Por ejemplo, el solvente se ajusta dependiendo de diferentes baterías de iones metálicos con diferentes aglutinantes o de la formulación del aglutinante de cada capa. Estos ajustes tienen como objetivo principal separar las sustancias inorgánicas, como los materiales activos, el material electroconductor y los electrolitos sólidos de óxido, de las sustancias orgánicas, como los aglutinantes o los electrolitos poliméricos. El proceso por vía seca anteriormente mencionado puede ser un proceso de pirólisis a alta temperatura, que es inferior a la temperatura a la que se producirá la variación cristalina del electrolito sólido de óxido. Por lo tanto, la parte de procesamiento sigue siendo esencialmente una composición de sustancia inorgánica después de este paso.

[0020] Después del paso S3 anterior, se puede realizar otro paso de limpieza, el paso S3', para limpiar y retirar las sustancias orgánicas residuales anteriormente mencionadas, el solvente restante o las sustancias residuales después del proceso de pirólisis, para facilitar el paso S4 posterior de separar varias sustancias inorgánicas para obtener el electrolito sólido de óxido. El proceso de limpieza del paso S3' consiste principalmente en retirar las sustancias orgánicas disueltas, como los aglutinantes o los electrolitos sólidos poliméricos, de la parte de procesamiento. Si el solvente de disolución usado en el paso S3 anteriormente mencionado no afecta al paso de separación posterior, el paso S4, se puede omitir el paso S3'. Por ejemplo, si se usa acetona o alcohol para disolver y retirar las sustancias orgánicas, la acetona o el alcohol se volatilizarán por sí solos. Por lo tanto, no es necesario realizar el paso S3'. Sin embargo, si el solvente de limpieza usado en este paso S3' no se volatiliza por sí solo, se puede utilizar un tratamiento de calentamiento a una temperatura de 400-500 °C para retirar las sustancias orgánicas residuales, que pueden incluir el solvente y el aglutinante residual, etc., sobre la parte de procesamiento.

[0021] En el paso S4, el electrolito sólido a base de óxido se separa de la composición de sustancia inorgánica restante. Después de los pasos anteriormente mencionados, las sustancias inorgánicas restantes pueden incluir los materiales activos, los electrolitos sólidos de óxido, los materiales electroconductores, etc. La composición de sustancia inorgánica restante depende del estado de uso de la batería, como la cantidad de ciclos repetidos de carga y descarga, y del tipo de la batería de iones metálicos. Específicamente, se puede usar un proceso de cribado mediante fuerza centrífuga. Por otro lado, los componentes sólidos anteriormente mencionados se separan en función de tamaños y/o densidades bajo la fuerza centrífuga. A continuación, el electrolito sólido a base de óxido se obtiene mediante un proceso de cribado.

[0022] Posteriormente, el electrolito sólido a base de óxido se purifica en el paso S5 para obtener un electrolito sólido a base de óxido reciclado que tiene el tamaño original y las características del material original. Para limpiar las impurezas sobre la superficie del electrolito sólido a base de óxido o las composiciones restantes de la batería, se usa un agua desionizada, un solvente orgánico o mezclas de los mismos para purificar el electrolito sólido a base de óxido. O se adapta un plasma o una corona para purificar las superficies del electrolito sólido a base de óxido. Finalmente, se seca el electrolito sólido a base de óxido, en el paso S6. Por ejemplo, el proceso de secado se realiza a una temperatura entre 350 °C y 750 °C.

[0023] Mediante el método de reciclaje anteriormente mencionado, las baterías de litio de estado sólido o cuasi sólidas se reciclan eficazmente para evitar la contaminación ambiental de las baterías de iones metálicos de desecho. Además, no hay proceso de craqueo durante el método de reciclaje. La estructura con el tamaño de partícula original y la composición original del electrolito sólido a base de óxido no se dañarán. Por ejemplo, la temperatura del tratamiento térmico del paso anteriormente mencionado es menor que la temperatura del electrolito sólido a base de óxido para producir variación cristalina. Y los reactivos químicos no afectarán a la estructura o composición del electrolito sólido a base de óxido. Además, durante las reacciones electroquímicas, el electrolito sólido a base de óxido solo se usa como vía de transporte de iones y no participa en la inserción ni extracción de iones metálicos. Por lo tanto, el electrolito sólido a base de óxido reciclado todavía tendría los estados de la fase inicial utilizados para lograr el reciclaje de la fase original.

[0024] Debido a que el electrolito sólido a base de óxido reciclado es un reciclaje de la fase original, el electrolito sólido a base de óxido obtenido todavía tiene los estados del material del usado inicialmente. El electrolito sólido a base de óxido reciclado se puede reutilizar directamente y convertirse en una nueva batería de litio montada en la línea de producción. Por lo tanto, se genera un modo de producción novedoso. Consulte la figura 3, que es un diagrama de bloques de un ejemplo de un modo de producción para la reutilización del electrolito sólido a base de óxido reciclado según la presente invención.

[0025] La empresa de reciclaje 71 obtiene el electrolito sólido a base de óxido de fase original 74 realizando el método de reciclaje de fase de original anteriormente mencionado sobre la batería 73. A continuación, el electrolito sólido a base de óxido de fase original 74 se suministra al fabricante 72 para una nueva batería de iones metálicos montada. En otras palabras, la batería de iones metálicos fabricada incluirá el electrolito sólido a base de óxido de fase original 74 obtenido mediante el método de reciclaje de fase original de los pasos anteriormente mencionados. De esta manera, el coste del electrolito en estado sólido se reduce considerablemente, y el coste de fabricación de las baterías de iones metálicos de estado sólido o cuasi sólidas también se reduce considerablemente. Además, debido a que el electrolito de estado sólido usado proviene del electrolito de fase original del reciclaje, la batería producida es una batería ecológica. En otras palabras, la batería ecológica incluye el electrolito sólido a base de óxido de fase original 74 obtenido mediante el método de reciclaje de fase original de los pasos anteriormente mencionados.

[0026] En consecuencia, esta invención proporciona un método de reciclaje para electrolito sólido a base de óxido con fase original, un método de fabricación de baterías de litio y baterías ecológicas de las mismas, que está adaptado para reciclar las baterías de litio de estado sólido o cuasi sólidas o después de su descarte. El electrolito sólido a base de óxido solo se usa como vía de transporte de iones y no participa en la inserción y extracción de los iones metálicos durante los ciclos de carga y descarga, y su estructura cristalina no se destruye. Por lo tanto, el reciclaje de fase original del electrolito sólido a base de óxido se logra sin dañar la estructura ni los materiales. El electrolito sólido a base de óxido reciclado se puede reutilizar para reducir el coste de fabricación de la batería de iones metálicos.

REIVINDICACIONES

1. Método de reciclaje de electrolitos sólidos a base de óxido con fase original, que comprende los siguientes pasos:
5 paso S1: obtener una batería con un electrolito sólido a base de óxido con un tamaño original y características de un material original;
 paso S2: desmontar la batería para obtener una parte de procesamiento que incluye al menos un electrodo y el electrolito sólido a base de óxido;
10 paso S3: retirar una sustancia orgánica de la parte de procesamiento, de modo que la parte de procesamiento siga siendo esencialmente una composición de sustancia inorgánica;
 paso S4: separar la composición de sustancia inorgánica para obtener el electrolito sólido a base de óxido; y
 paso S5: purificar el electrolito sólido a base de óxido para obtener un electrolito sólido a base de óxido reciclado con el tamaño original y las características del material original.
15 2. Método de reciclaje según la reivindicación 1, donde el paso S3 comprende específicamente retirar la sustancia orgánica de la parte de procesamiento mediante un proceso por vía húmeda o seca.
 3. Método de reciclaje según la reivindicación 2, que comprende, además, un paso de limpieza de la parte de procesamiento para retirar una sustancia orgánica residual antes del paso S4 y después del paso S3.
20 4. Método de reciclaje según la reivindicación 1, donde el paso S4 comprende específicamente separar la composición de sustancia inorgánica mediante cribado usando una fuerza centrífuga.
 5. Método de reciclaje según la reivindicación 1, donde en el paso S5 se usan un agua desionizada, un solvente orgánico o mezclas de los mismos para purificar el electrolito sólido a base de óxido.
25 6. Método de reciclaje según la reivindicación 1, donde el paso S5 comprende específicamente purificar superficies del electrolito sólido a base de óxido mediante una descarga de plasma o corona.
30 7. Método de reciclaje según la reivindicación 1, que comprende, además, un paso de secar el electrolito sólido a base de óxido después del paso S5.
 8. Método de reciclaje según la reivindicación 7, donde el proceso de secado se realiza a una temperatura entre 350 °C y 750 °C.
35 9. Método de reciclaje según la reivindicación 1, donde el electrolito sólido a base de óxido es LLZO (óxido de litio, lantano y circonio, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$).
 10. Batería ecológica que incluye un electrolito sólido a base de óxido con fase original, que se recicla según cualquiera de las reivindicaciones 1-9.
40

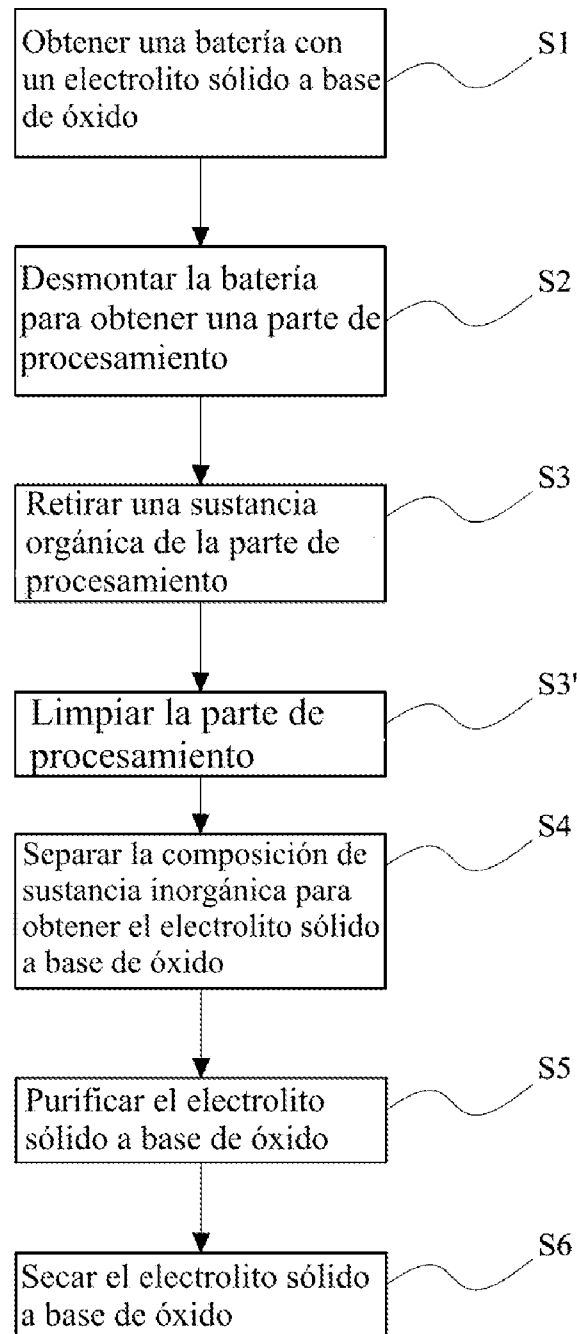


FIG. 1

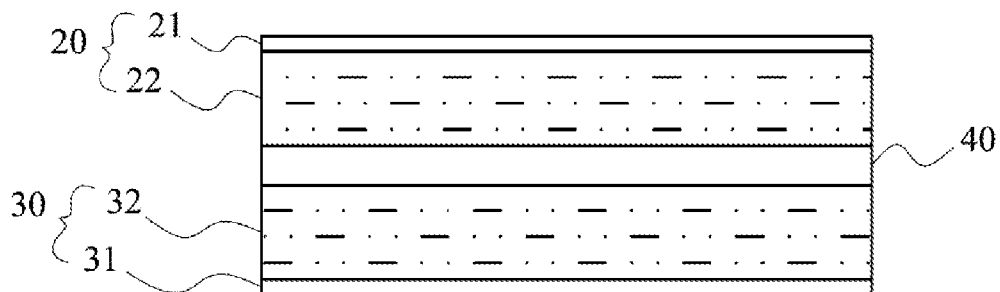


FIG. 2

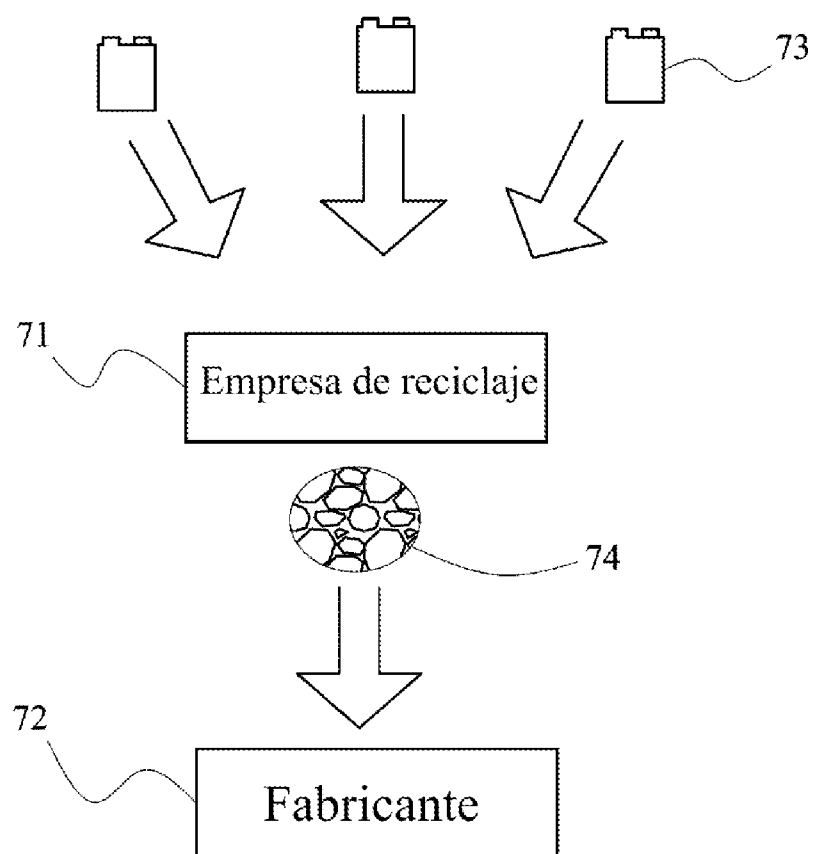


FIG. 3