

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 899 399**

51 Int. Cl.:

B01J 8/18	(2006.01)	C01G 25/00	(2006.01)
B01J 19/12	(2006.01)	C01G 45/12	(2006.01)
C01B 13/34	(2006.01)	C01G 49/00	(2006.01)
C01B 13/14	(2006.01)	C01G 53/00	(2006.01)
C04B 35/626	(2006.01)	H01J 37/32	(2006.01)
H01M 4/52	(2010.01)	H01M 4/505	(2010.01)
H01M 4/50	(2010.01)	H01M 4/525	(2010.01)
H01M 4/48	(2010.01)		
C01B 25/45	(2006.01)		
C01G 23/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.06.2017 PCT/US2017/039049**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **28.12.2017 WO17223482**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.06.2017 E 17816316 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.10.2021 EP 3474978**

54 Título: **Materiales de batería de iones litio**

30 Prioridad:

23.06.2016 US 201662353663 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.03.2022

73 Titular/es:

**6K INC. (100.0%)
25 Commerce Way
North Andover, MA 01845, US**

72 Inventor/es:

**HADIDI, KAMAL y
WROBEL, GREGORY**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 899 399 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

Materiales de batería de iones litio

5 Campo técnico

La presente descripción se refiere a técnicas para preparar materiales de batería, y más específicamente, a técnicas para generar materiales de batería de iones litio (iones-Li).

10 Antecedentes de la tecnología

15 A medida que los dispositivos electrónicos portátiles disminuyen constantemente de tamaño, aumenta la necesidad de baterías más pequeñas y livianas que puedan proporcionar energía a estos dispositivos. La demanda de baterías de mayor energía también aumenta en el campo de los vehículos híbridos y completamente eléctricos. Tales vehículos pueden mejorar la calidad del aire al reducir la contaminación del aire y las emisiones vehiculares que causan los motores de combustión tradicionales. Las baterías recargables de iones-Li se pueden usar tanto en electrónica de consumo como en aplicaciones de vehículos eléctricos. Sin embargo, los costosos y complicados procesos de fabricación continúan con la contribución al alto costo de los materiales que contienen litio que se usan comúnmente en las baterías de iones-Li y las baterías de iones-Li.

20 Las baterías de iones-Li generalmente contienen un electrodo negativo, que se conoce como un ánodo, un electrodo positivo, que se conoce como un cátodo, y un electrolito entre el ánodo y el cátodo. Durante la carga, los iones-Li (Li+) migran desde el cátodo a través del electrolito y se intercalan dentro de la estructura del ánodo. El grafito se puede usar como compuesto de intercalación para el ánodo debido a que los iones-Li se pueden incrustar dentro del espacio de van der Waals entre las capas del grafito, donde se almacenan hasta la descarga. En algunos casos, se puede usar como el electrolito una disolución orgánica que incluya una sal de litio o un polímero conductor de iones-Li.

30 En las baterías de iones-Li, los materiales monofásicos que contienen cantidades apropiadas de óxido de metal de transición de litio son deseables para el cátodo, o electrodo positivo. Los ejemplos de tales materiales monofásicos incluyen $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, LiCoO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ o $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$. Específicamente con respecto a $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, variar la proporción de contenido de manganeso, níquel, y cobalto puede ajustar la potencia y el rendimiento energético de una batería. Sin embargo, la producción de estos óxidos de metales de transición monofásicos puede requerir pasos de procesamiento que consumen tiempo y energía, tales como molienda de bolas, molienda húmeda, sinterización, lavado, mezclado, trituración, etc. En algunos casos, las disoluciones alcalinas se usan en uno o más pasos de procesamiento iniciales, los cuales pueden producir subproductos no deseados. La complejidad de tales procesos contribuye al alto costo de las baterías de iones-Li. Adicionalmente, adaptar u optimizar la estequiometría de los materiales de batería de iones-Li puede ser difícil o imposible de lograr a gran escala o una escala comercial. Chang y *otros* describen un proceso de un paso para fabricar partículas cristalinas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Ajayi y *otros* describen un método para fabricar aleaciones de óxidos metálicos mixtos. El documento US 6,838,072 B1 describe un proceso para preparar compuestos de intercalación de litio. Nyutu y *otros* describen un método para la preparación de óxidos metálicos nanocristalinos de tipo espinela.

45 Resumen

La invención se define en las reivindicaciones. Las modalidades ilustrativas de la presente tecnología se dirigen a sistemas y métodos para generar partículas que contienen litio y para adaptar materiales de batería de iones-Li. En un aspecto, la presente tecnología se refiere a un método para generar materiales de batería de iones litio. El método incluye combinar materias primas para formar una disolución precursora homogénea que incluye litio y generar gotitas con tamaño controlado de la disolución precursora homogénea mediante el uso de un fabricante de gotitas. El método también incluye introducir las gotitas de la disolución precursora homogénea en un plasma generado por microondas, producir partículas de escala micrométrica o submicrométrica que contengan litio a partir del plasma generado por microondas, recoger las partículas que contienen litio, y formar una suspensión con las partículas que contienen litio para formar materiales de batería de iones litio.

55 Las modalidades de este aspecto de la tecnología pueden incluir una o más de las siguientes características. En algunas modalidades, recoger las partículas que contienen litio incluye enfriar las partículas que contienen litio, y el método también incluye controlar una velocidad de enfriamiento de las partículas que contienen litio al seleccionar un fluido de enfriamiento, controlar una velocidad de flujo del fluido de enfriamiento, o controlar una temperatura de enfriamiento del fluido. En algunas modalidades, el método también incluye controlar un tamaño de las gotitas de la disolución precursora homogénea mediante el uso del fabricante de gotitas. En algunas modalidades, el método también incluye controlar un tiempo de residencia de las gotitas dentro del plasma generado por microondas al controlar una velocidad de flujo del gas de plasma, una densidad de energía del plasma generado por microondas, y/o una velocidad de las gotitas que salen del fabricante de gotitas. En algunas modalidades, la disolución precursora homogénea incluye una disolución acuosa de formas hidratadas o no hidratadas de acetato de litio, acetato de níquel, acetato de manganeso, y acetato de cobalto. En otras modalidades, la disolución precursora

homogénea incluye una disolución acuosa de nitrato de litio, nitrato de níquel, nitrato de manganeso, y nitrato de cobalto. En algunas modalidades, generar gotitas con tamaño controlado incluye generar dos o más corrientes de gotitas que tienen diferentes diámetros. En algunas modalidades, el plasma generado por microondas se genera en gas oxígeno o un gas que contiene oxígeno.

5 En otro aspecto, la presente tecnología se refiere a un método para adaptar materiales de batería de iones litio. El método incluye combinar materias primas para formar una disolución precursora homogénea que incluye litio y generar gotitas con tamaño controlado de la disolución precursora homogénea mediante el uso de un fabricante de gotitas. El método también incluye introducir las gotitas de la disolución precursora homogénea en un plasma generado por microondas, producir partículas de escala micrométrica o submicrométrica que contengan litio a partir del plasma generado por microondas, y enfriar las partículas que contienen litio. El método también incluye adaptar la porosidad, morfología, tamaño de partícula, distribución del tamaño de partícula, o composición química de las partículas que contienen litio al controlar la química de la disolución precursora, el tamaño de las gotitas, las velocidades de flujo del gas de plasma, el tiempo de residencia de las gotitas dentro del plasma generado por microondas, la velocidad de enfriamiento, o la densidad de energía del plasma generado por microondas.

Las modalidades de este aspecto de la tecnología pueden incluir una o más de las siguientes características. En algunas modalidades, adaptar la morfología de las partículas que contienen litio incluye controlar el tiempo de residencia de las gotitas dentro del plasma generado por microondas y una región de resplandor del plasma generado por microondas. En algunas modalidades, controlar la porosidad de las partículas de iones litio incluye controlar las cantidades de materiales de nitrato y materiales de acetato dentro de la disolución precursora homogénea, controlar la química del precursor de la disolución, o controlar el tiempo de residencia de las gotitas dentro del plasma generado por microondas. En algunas modalidades, controlar la composición química de las partículas que contienen litio incluye controlar las proporciones de las materias primas dentro de la disolución precursora. En algunas modalidades, controlar el tamaño de partícula de las partículas de iones litio incluye controlar el tamaño de gotita de las gotitas de la disolución precursora, o controlar una concentración de materias primas dentro de la disolución precursora. En algunas modalidades, generar gotitas con tamaño controlado incluye generar dos o más corrientes de gotitas que tienen diferentes diámetros. En una de tales modalidades, las dos o más corrientes de gotitas se generan mediante el uso de diferentes boquillas o aberturas en el fabricante de gotitas. En algunas modalidades, adaptar la composición química de las partículas de iones litio incluye determinar una composición química deseada de las partículas de iones litio antes de formar la disolución precursora homogénea, y calcular las proporciones estequiométricas de las materias primas en base a la composición química deseada de las partículas de iones litio.

35 En otro aspecto, la presente tecnología se refiere a un método para preparar partículas que contengan litio que se representan mediante la fórmula: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, en donde $x \geq 0$, $y \geq 0$, $z \geq 0$, y $x+y+z=1$. El método incluye disolver una combinación de sal de litio, sal de níquel, sal de manganeso, y sal de cobalto en un disolvente para formar una disolución precursora homogénea, generar gotitas con tamaño controlado de la disolución precursora homogénea mediante el uso de un fabricante de gotitas, introducir las gotitas en un plasma generado por microondas, producir partículas de escala micrométrica o submicrométrica de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ a partir del plasma generado por microondas, y recoger las partículas de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$. En una modalidad de este aspecto de la tecnología, generar gotitas con tamaño controlado incluye generar dos o más corrientes de gotitas que tengan diferentes diámetros para generar una distribución de tamaño de partículas multimodal entre las partículas de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$.

45 En otro aspecto, la presente tecnología se refiere a un método para preparar partículas que contengan litio que se representan mediante la fórmula: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, en donde $x = \sim 0,8$, $y = \sim 0,15$, $z = \sim 0,05$. El método incluye disolver una combinación de sal de litio, sal de níquel, sal de cobalto, y sal de aluminio en un disolvente para formar una disolución precursora homogénea, generar gotitas de tamaño uniforme de la disolución precursora homogénea mediante el uso de un fabricante de gotitas, introducir las gotitas de tamaño uniforme en un plasma generado por microondas, producir partículas de escala micrométrica o submicrométrica de $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ a partir del plasma generado por microondas, y recoger las partículas de $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$. En una modalidad de este aspecto de la tecnología, generar gotitas con tamaño controlado incluye generar dos o más corrientes de gotitas que tengan diferentes diámetros para generar una distribución de tamaño de partículas multimodal entre las partículas de $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$.

55 Los aspectos anteriores de la presente tecnología proporcionan una o más de las siguientes ventajas. Algunas modalidades permiten la producción de partículas que contienen litio en una cuestión de segundos o minutos, en lugar de horas o días. Algunas modalidades permiten la producción de partículas que contienen litio sin la producción o con producción limitada de subproductos nocivos o tóxicos, o sin la pérdida de una proporción significativa de las materias primas. Algunas modalidades también permiten la producción de partículas que contienen litio de diferentes composiciones químicas y diferentes características (por ejemplo, diferentes densidades o morfologías) mediante el uso de un único sistema de producción. Algunas modalidades también permiten la adaptación precisa de partículas que contienen litios particulares al controlar o ajustar diversos parámetros del proceso. Algunas modalidades también permiten la producción de partículas que contienen litio con distribución de tamaño controlada. Algunas modalidades también permiten la producción de partículas que contienen litio con una distribución de tamaño de partícula única controlada, una distribución de tamaño bimodal, o una distribución de

tamaño de partícula multimodal. Algunas modalidades permiten la producción de partículas que contienen litio con un revestimiento superficial que puede ser de un material diferente, tal como carbono, alúmina, etc.

Breve descripción de las figuras

5 Las anteriores y otras características y ventajas que proporciona la presente descripción se entenderán más completamente a partir de la siguiente descripción de modalidades ilustrativas cuando se lean junto con las figuras adjuntas, en las cuales:

10 La FIGURA 1 es un diagrama de flujo de un método ejemplar para generar partículas que contienen litio, de acuerdo con una modalidad de la presente descripción.

La FIGURA 2 muestra una comparación entre una técnica de procesamiento por lotes convencional 10 para producir partículas que contienen litio, y el proceso de flujo continuo 20 que se describe en la presente descripción

15 La FIGURA 3 es un diagrama de flujo de un método ejemplar para adaptar materiales de batería de iones-Li, de acuerdo con una modalidad de la presente descripción.

La FIGURA 4 ilustra un sistema de ejemplo para generar partículas que contienen litio mediante el uso de un plasma generado por microondas, de acuerdo con una modalidad ejemplar.

La FIGURA 5 es un diagrama de bloques que ilustra un sistema para adaptar materiales de batería de iones-Li, de acuerdo con una modalidad ejemplar.

25 La FIGURA 6 es un gráfico del patrón de difracción de rayos X de partículas que contienen litio que se prepara de acuerdo con una modalidad de la presente descripción.

La FIGURA 7 muestra una imagen ampliada del ejemplo de partículas que contienen litio de la FIGURA 6.

30 Descripción detallada de la tecnología

La invención se define en las reivindicaciones. En la presente descripción se proporcionan metodologías, sistemas, y aparatos para producir partículas que contienen litio y materiales de batería de iones-Li. Los materiales catódicos para baterías de iones-Li pueden incluir óxidos de metales de transición que contienen litio, tales como, por ejemplo, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ o $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$. Estos materiales contienen una estructura cristalina en capas donde capas de átomos de litio se encuentran entre capas de poliedros de óxido de metal de transición. A medida que los iones-Li se desintercalan de la estructura cristalina, la neutralidad de carga se mantiene con un aumento en el estado de valencia de los metales de transición. El $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ o $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ poseen características deseables, tales como densidad de energía relativamente alta (mAh/g), alta ciclabilidad (% de degradación por ciclo de carga/descarga), y estabilidad térmica ($\leq 100^\circ\text{C}$).

De acuerdo con las técnicas convencionales, generar partículas que contengan litio para su uso en baterías de iones-Li puede requerir entre 8-10 pasos de proceso que duran de horas a días. De acuerdo con algunas técnicas, las materias primas para las partículas que contienen litio deben agitarse, precipitarse, filtrarse, lavarse, secarse, tamizarse, mezclarse, calcinarse, clasificarse, y revestirse, todo antes de que se pueda formar una suspensión.

Los procesos en estado sólido para producir partículas que contengan litio son generalmente procesos de múltiples pasos que requieren la trituración de proporciones estequiométricas de precursores sólidos, seguido de una reacción de difusión a alta temperatura para formar la estructura final. Tales procesos a menudo producen partículas grandes y de forma irregular que exhiben heterogeneidad de fase, distribución de tamaño no uniforme, y baja área superficial que conduce a una mayor resistencia de la trayectoria de difusión de iones-Li. La reducción posprocesamiento del tamaño de partícula a menudo se requiere para aumentar el área superficial y minimizar la longitud de la trayectoria de difusión de iones-Li. Para superar la fricción por deslizamiento y la aglomeración entre partículas de forma irregular cuando se moldea en cinta el material del cátodo sobre el colector de corriente, se requiere el uso de disolventes costosos y tóxicos, tales como N-metilpirrolidona. Tales disolventes aumentan la complejidad y el costo del proceso de fabricación. Adicionalmente, los pasos de procesamiento múltiples y largos aumentan el riesgo de contaminantes, lo cual resulta en una pureza disminuida.

La síntesis de, por ejemplo, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ mediante coprecipitación es convencionalmente un proceso de múltiples pasos que implica la reacción en disolución de NiSO_4 , CoSO_4 y MnSO_4 . El $(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})(\text{OH})_2$ resultante se seca a aproximadamente 105°C , seguido de la reacción con $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ a aproximadamente 500°C , y luego la calcinación a entre $900\text{-}1000^\circ\text{C}$ durante hasta aproximadamente 10 horas. Los polvos resultantes tienen una amplia distribución de tamaños que incluye partículas esféricas, semiesféricas, y de forma irregular. La disolución de desechos químicos contiene sulfitos y bases fuertes, las cuales requieren un manejo y eliminación especiales, lo cual aumenta el costo.

También se pueden usar técnicas de pirólisis por pulverización para sintetizar materiales de cátodo de iones-Li. Se puede usar un ejemplo de método de pirólisis por pulverización para sintetizar $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ que comienza con una disolución acuosa precursora de LiNO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, y $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. La disolución precursora se atomiza mediante el uso de un atomizador ultrasónico y se expone a ~ 500 °C mediante el uso de un horno o llama donde la disolución precursora se evapora y se descompone en las partículas deseadas de $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. Sin embargo, tales técnicas pueden producir subproductos tóxicos o no deseados. Por ejemplo, el uso de nitratos durante la pirólisis por pulverización produce NO_x . Adicionalmente, los atomizadores ultrasónicos y de alta presión pueden producir distribuciones de tamaño considerables que conducen a un historial térmico dependiente del tamaño de las partículas resultantes, lo cual puede conducir a heterogeneidades de fase y morfología.

De acuerdo con las técnicas que se describen en esta descripción, las partículas que contienen litio se pueden producir mediante el uso de un proceso de flujo único que se puede completar en cientos de milisegundos, en lugar de horas o días. El proceso para generar partículas que contengan litio no solo se simplifica y acelera significativamente, los productos finales son significativamente más uniforme en tamaño, y la porosidad, morfología, y composición química se pueden adaptar precisamente. Las técnicas que se describen en la presente descripción se pueden usar para producir materiales de cátodos, ánodos, o electrolíticos sólidos para baterías a base de litio. Los materiales ilustrativos para su uso en uno o más del cátodo, ánodo, y electrolito incluyen, pero de ninguna manera se limitan a: $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiFePO_4 , Li_8ZrO_6 , $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, SnO_2 , Co_9S_8 , LiVP_2O_7 , $\text{NaLaTi}_2\text{O}_6$, $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{N}_z$, granate de Li, y $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{O}_{12}$.

La combinación de una disolución de materia prima de gotitas de tamaño uniformemente controlado químicamente homogénea y el procesamiento térmico homogéneo proporciona distintas ventajas sobre las técnicas convencionales de procesamiento de estado sólido, pirólisis por pulverización, y coprecipitación. En una modalidad de la presente descripción, se mezcla una disolución precursora homogénea a nivel molecular para asegurar una distribución igual de las materias primas dentro de la disolución. La disolución precursora se forma en gotitas mediante el uso de un fabricante de gotitas que puede generar una o más corrientes de gotitas que tienen tamaños precisamente controlados. En algunas modalidades, el fabricante de gotitas puede ser un fabricante de gotitas piezoeléctrico, tal como el fabricante de gotitas que se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 9,321,071 y la Publicación de Patente de Estados Unidos Núm. 2016/0228903. En una modalidad particular, el fabricante de gotitas puede controlar el tamaño de las gotitas a un diámetro preciso con una distribución de tamaño de aproximadamente ± 2 %. En algunas modalidades, el fabricante de gotitas puede incluir boquillas o aberturas que tienen diferentes tamaños para generar corrientes de gotitas que tengan diferentes diámetros, las cuales pueden producir una distribución de tamaño de partícula multimodal en las partículas finales. Las gotitas de la disolución precursora pueden luego inyectarse axialmente en un plasma como una única o varias corrientes lineales de gotitas. El plasma puede incluir, por ejemplo, un plasma axisimétrico generado por microondas con un flujo de gas laminar y un perfil de temperatura sustancialmente uniforme. Se pueden encontrar ejemplos de tales plasmas generados por microondas en la patente de Estados Unidos Núm. 8,748,785, la patente de Estados Unidos Núm. 8,951,496, la patente de Estados Unidos Núm. 9,023,259, y la publicación de patente de Estados Unidos Núm. 2013/0270261. Cada una de las gotitas sigue una trayectoria térmica idéntica a través del plasma laminar, lo que garantiza un historial térmico idéntico para cada partícula producida y da como resultado una composición final sustancialmente consistente.

En otro ejemplo de modalidad, las técnicas que se describen en la presente descripción se pueden usar para producir materiales que contengan litio, tales como polvos de cátodos positivos de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (donde $x \geq 0$, $y \geq 0$, $z \geq 0$, y $x+y+z=1$) y $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (donde $x = \sim 0,8$, $y = \sim 0,15$, $z = \sim 0,05$) en un único paso de procesamiento sin la necesidad de posprocesamiento. Diversas características de las partículas finales que contienen litio, tales como la porosidad, el tamaño de partícula, la distribución del tamaño de partícula, la composición y pureza de la fase, la microestructura, etc., se pueden adaptar y controlar precisamente mediante el ajuste con precisión de diversos parámetros del proceso. En algunas modalidades, estos parámetros del proceso pueden incluir la química de la disolución precursora, el tamaño de las gotitas, las velocidades de flujo de gas de plasma, la atmósfera del proceso de plasma, el tiempo de residencia de las gotitas dentro del plasma, la velocidad de enfriamiento, la densidad de energía del plasma, etc. Estos parámetros del proceso se pueden adaptar, en algunas modalidades, para producir partículas de escala micrométrica y/o submicrométrica con un área superficial alta, un nivel de porosidad específico, una trayectoria de difusión de iones-Li de baja resistencia, una distribución de tamaño estrecha de aproximadamente ± 2 %, y que contengan una microestructura de nanograno. El tiempo de residencia de las gotitas dentro del plasma se puede controlar, en algunas modalidades, al controlar la velocidad de flujo de gas de plasma y/o al controlar la densidad de energía del plasma generado por microondas. En algunas modalidades, la velocidad de enfriamiento se puede ajustar al seleccionar un fluido de enfriamiento diferente, tal como nitrógeno, oxígeno, o helio. Por ejemplo, el helio puede proporcionar una velocidad de enfriamiento mayor que otros fluidos, pero puede adicionar costos significativos al proceso de producción. Se pueden ajustar diferentes características del plasma, en algunos casos, al controlar la atmósfera del proceso de plasma, la cual puede incluir O_2 o diversas mezclas de oxígeno, argón, helio, etc.

En algunas modalidades, el uso de nitratos en la disolución precursora puede dar como resultado partículas que contienen litio más porosas debido a que los nitratos pueden reaccionar con el calor del plasma generado por microondas para causar una reacción exotérmica y una rápida liberación de gases, lo cual da como resultado la

porosidad. En otras modalidades, el uso de acetatos en la disolución precursora puede dar como resultado partículas que contienen litio más densas, en comparación con cuando se usan nitratos, debido a que los acetatos no reaccionan con el calor del plasma generado por microondas de la misma manera que los nitratos. Además, el uso de acetatos en la química de la disolución precursora no genera emisiones de NO_x ni residuos peligrosos y puede ejecutarse continuamente. Como se apreciará, se pueden usar diversas mezclas y proporciones de nitratos y acetatos en la disolución precursora para adaptar las partículas que contienen litio a una porosidad deseada.

En una modalidad de ejemplo, el LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂ (NMC-333) se puede producir mediante el uso de una disolución precursora que incluye una disolución acuosa de 1 mol de acetato de litio [Li(COOCH₃)], 0,33 mol de acetato de níquel tetrahidratado [Ni(COOCH₃)₂·4H₂O], 0,33 mol de acetato de manganeso tetrahidratado [Mn(COOCH₃)₂·4H₂O], y 0,33 mol de acetato de cobalto tetrahidratado [Co(COOCH₃)₂·4H₂O]. Esta disolución precursora se mezcla en una disolución homogénea y se forma en gotitas de tamaño controlado mediante el uso un fabricante de gotitas, como se describió anteriormente. Las gotitas de la disolución precursora luego se pueden introducir axialmente en un plasma generado por microondas, donde el líquido se evapora, los acetatos se descomponen, y los cationes de metales de transición restantes reaccionan con el plasma que contiene oxígeno para producir partículas cerámicas esféricas de la estequiometría deseada.

En modalidades alternativas, se pueden producir diferentes composiciones químicas de LiNi_xMn_yCO₂O₂ al adaptar las proporciones de las materias primas en la disolución precursora homogénea. Por ejemplo, el LiNi_{0,8}Mn_{0,3}Co_{0,2}O₂ (NMC-532), el LiNi_{0,6}Mn_{0,2}Co_{0,2}O₂ (NMC-622), o el LiNi_{0,8}Mn_{0,1}Co_{0,1}O₂ (NMC-811) se pueden producir al proporcionar diferentes proporciones de sales de litio, níquel, manganeso, y cobalto a la disolución precursora.

Se pueden producir otros materiales que contengan litio, tales como LiPON o Li₁₀GeP₂O₁₂, mediante el uso de las técnicas que se describen en la presente descripción. Por ejemplo, se puede producir una estequiometría objetivo de Li₃PO_{4-x}N_x mediante el uso de una disolución precursora que incluya una mezcla homogénea de nitrato de litio y fosfato de amonio. Los materiales adicionales que se pueden producir mediante el uso de las técnicas que se describen en esta descripción incluyen LMO (el cual puede existir como LiMnO₂, Li₂Mn₂O₄, o Li_{1,12}Mn_{1,88}O₂), LTO (el cual exhibe la fórmula Li₄Ti₅O₁₂), LiVP₂O₇, LiFePO₄, Li₈ZrO₆, Li₂FeMn₃O₈, etc.

De acuerdo con algunas modalidades, las técnicas y sistemas que se describen en esta descripción se pueden usar para crear estructuras núcleo-capa, tales como partículas revestidas de carbono (por ejemplo, partículas que contienen litio revestidas con carbono). También se pueden producir otros revestimientos o capas, tales como revestimientos de alúmina, mediante el uso de las técnicas que se describen en la presente descripción. En otras modalidades, diferentes tipos de materiales de batería pueden revestirse o colocarse en capas sobre un sustrato, tal como el colector de corriente de una batería. Estos materiales pueden depositarse en capas discretas que tengan los espesores deseados, o como un revestimiento de gradación continua donde la composición del material del revestimiento cambia gradualmente a lo largo del espesor del revestimiento. Estos diferentes materiales se pueden depositar al controlar la composición de la disolución precursora inicial, en algunas modalidades.

La FIGURA 1 es un diagrama de flujo 100 de un método ilustrativo para generar partículas que contengan litio, de acuerdo con una modalidad de la presente descripción. En el paso 101, se combinan un número de materias primas para formar una disolución precursora homogénea que incluye litio. En algunas modalidades, la disolución precursora homogénea se mezcla a nivel molecular de manera que haya una distribución igual de las materias primas dentro de la disolución precursora. Por ejemplo, la disolución precursora homogénea puede incluir una disolución acuosa que se hace de sales metálicas, tales como acetato de litio, acetato de níquel tetrahidratado, acetato de manganeso tetrahidratado, y acetato de cobalto tetrahidratado, todos disueltos en un disolvente, tal como agua. En otro ejemplo, la disolución precursora homogénea puede incluir una disolución acuosa que se hace de sales metálicas, tales como nitrato de litio, nitrato de níquel, nitrato de manganeso, y nitrato de cobalto, todos disueltos en un disolvente, tal como agua. Como se discutió anteriormente, diferentes proporciones estequiométricas de las materias primas pueden dar como resultado diferentes composiciones químicas de las partículas finales que contienen litio.

En el paso 103, se generan gotitas de la disolución precursora homogénea con un tamaño controlado mediante el uso de un fabricante de gotitas. El fabricante de gotitas puede ser, por ejemplo, un fabricante de gotitas piezoeléctrico que se configura para generar una o más corrientes de gotitas que tengan tamaños y diámetros precisos. En algunas modalidades, el tamaño de las gotitas se determina con base en el tamaño y/o geometría de las boquillas u orificios capilares en una placa capilar del fabricante de gotitas. El fabricante de gotitas puede configurarse para generar una o más corrientes de gotitas que tengan el mismo tamaño, o diversas corrientes de gotitas que tengan diferentes tamaños y diámetros. En una modalidad particular, el fabricante de gotitas puede controlar el tamaño de las gotitas a un diámetro preciso con una distribución de tamaño de aproximadamente ± 2 %.

En el paso 105, las gotitas de la disolución precursora homogénea se introducen en un plasma generado por microondas. En algunas modalidades, las gotitas pueden inyectarse axialmente en un soplete de plasma de microondas de manera que cada una de las gotitas dentro de la corriente de gotitas que genera el fabricante de gotitas se exponga al mismo perfil de temperatura. Como se discutió anteriormente, el plasma puede incluir un

plasma axisimétrico generado por microondas con flujo de gas laminar, de manera que las gotitas se expongan a una trayectoria térmica constante dentro del plasma.

En el paso 107, se producen partículas de escala micrométrica y submicrométrica que contienen litio a partir del plasma generado por microondas. En una modalidad de ejemplo, a medida que las gotitas pasan a través del plasma generado por microondas, el líquido se evapora, los acetatos y/o nitratos dentro de la disolución precursora se descomponen, y los metales de transición restantes reaccionan con el plasma y producen partículas cerámicas esféricas de la composición química deseada. Como se discutió anteriormente, diversas características de las partículas que contienen litio se pueden adaptar al controlar los diferentes parámetros del proceso, tales como el tiempo de residencia de las gotitas dentro del plasma generado por microondas y otros. En algunas modalidades, el tiempo de residencia se puede controlar al ajustar la velocidad del flujo de gas de plasma, la densidad de energía del plasma generado por microondas, y/o la velocidad de las gotitas que salen del fabricante de gotitas.

En el paso 109, se recogen las partículas que contienen litio. En algunas modalidades, recoger las partículas que contienen litio incluye enfriar las partículas mediante el uso de, por ejemplo, una cámara de enfriamiento. La velocidad de enfriamiento de las partículas que contienen litio se puede controlar, en algunas modalidades, al seleccionar un fluido de enfriamiento, controlar la velocidad de flujo del fluido de enfriamiento, o controlando la temperatura del fluido de enfriamiento. Los ejemplos de fluidos de enfriamiento incluyen oxígeno, nitrógeno, nitrógeno líquido, o helio. En otra modalidad, las partículas que contienen litio se enfrían naturalmente en una cámara sin la adición de ningún gas. En modalidades alternativas, las partículas que contienen litio que se describen en la presente descripción pueden revestirse sobre un material de sustrato directamente del plasma.

Una vez que se han recogido las partículas que contienen litio, se forma una suspensión en el paso 111 con las partículas que contienen litio para formar materiales de batería de iones-Li.

La FIGURA 2 muestra una comparación entre una técnica de procesamiento por lotes convencional 10 para producir partículas que contengan litio, y el proceso de flujo continuo 20 que se describe en la presente descripción. De acuerdo con una técnica de procesamiento por lotes convencional 10, una cantidad de materias primas debe someterse a un número de pasos de procesamiento discretos, que requieren diferentes maquinaria y reacciones químicas. Estos pasos pueden incluir, por ejemplo, agitación, precipitación, filtración, lavado, secado, tamizado, mezclado, calcinación, clasificación, y revestimiento, todo antes de que se pueda formar una suspensión. Tales técnicas pueden tomar hasta días para completarse para cada lote de materias primas. En contraste, el flujo de proceso continuo 20 que se describe en la presente descripción puede formar partículas que contienen litio a partir de un conjunto de materias primas en un único paso continuo que se puede completar en una escala de milisegundos a minutos. Específicamente, una vez que las materias primas se han disuelto en una disolución acuosa precursora, se introducen gotitas de la disolución precursora en un soplete de plasma que genera las partículas que contienen litio en un único paso. Las reacciones que toman lugar dentro del soplete de plasma, los diversos componentes del sistema, así como los ejemplos de cómo se puede hacer la disolución precursora, se describen con más detalle con respecto a las FIGURAS 1, 4, y 5.

Adicionalmente a proporcionar las ventajas de tiempo procesamiento mucho más rápido (minutos vs. días), las modalidades de la presente tecnología permiten la personalización o adaptación de diversas propiedades del material. La FIGURA 3 es un diagrama de flujo 200 de un método ilustrativo para adaptar materiales de batería de iones-Li, de acuerdo con una modalidad de la presente descripción. El paso 201 implica determinar una composición química deseada de las partículas que contienen litio antes de formar la disolución precursora homogénea. En algunas modalidades, las técnicas que se describen en la presente descripción pueden usarse para producir diversas partículas que contengan litio que tengan diferentes composiciones químicas, tales como NMC-333, NMC-532, NMC-622, NMC-811. Como se discutió anteriormente, cada una de estas partículas que contienen litio se puede producir mediante el uso de acetatos y/o nitratos, u otros productos químicos en la disolución precursora, en dependencia de las propiedades deseadas de las partículas finales. En otras modalidades, también se pueden producir diversas composiciones químicas de LiNi_xCo_x , Al_xO_2 o $\text{Li}_3\text{PO}_{4-x}\text{N}_x$.

Una vez que se determina la composición química deseada de las partículas que contienen litio, se calculan las proporciones estequiométricas de las materias primas en el paso 203. Estas proporciones se basan en la composición química deseada de las partículas finales, y se pueden adaptar precisamente para producir las partículas deseadas. En una modalidad de ejemplo, para producir NMC-333, las materias primas pueden incluir 1 mol de acetato de litio [$\text{Li}(\text{COOCH}_3)$], 0,33 mol de acetato de níquel tetrahidratado [$\text{Ni}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], 0,33 mol de acetato de manganeso tetrahidratado [$\text{Mn}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], y 0,33 mol de acetato de cobalto tetrahidratado [$\text{Co}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$]. En otro ejemplo, las materias primas para producir NMC-333 pueden incluir 1 mol de nitrato de litio [LiNO_3], 0,33 mol de nitrato de níquel [$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$], 0,33 mol de nitrato de manganeso [$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$], y 0,33 mol de nitrato de cobalto [$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$]. Se pueden calcular diferentes proporciones estequiométricas de las materias primas para producir NMC-532, NMC-622, NMC-811, etc.

El paso 205 determina si la morfología de las partículas que contienen litio debe adaptarse. Si se va a adaptar la morfología, el método continúa hasta el paso 207, donde se controla el tiempo de residencia de las gotitas dentro del plasma generado por microondas para adaptar la morfología de las partículas que contienen litio. Por ejemplo, una

fase amorfa se puede minimizar o eliminar al aumentar el tiempo de residencia a una temperatura particular, en algunas modalidades. El tiempo de residencia se puede adaptar, en algunas modalidades, al controlar la velocidad de flujo del gas de plasma, la densidad de energía del plasma generado por microondas y/o la velocidad de las gotitas precursoras que salen del fabricante de gotitas.

5 Luego, el método continúa hasta el paso 209 para determinar si la porosidad de las partículas que contienen litio debe adaptarse. Si se va a adaptar la porosidad, el método continúa en el paso 211 con controlar una cantidad de materiales de nitrato y materiales de acetato dentro de la disolución precursora, controlar la química del precursor de la disolución, o controlar el tiempo de residencia de las gotitas dentro del plasma generado por microondas. Como se discutió anteriormente, el uso de nitratos en la disolución precursora puede dar como resultado partículas que contengan litio más porosas, mientras que el uso de acetatos en la disolución precursora puede dar como resultado partículas que contienen litio más densas. Como se apreciará, se pueden usar diversas mezclas y proporciones de nitratos y acetatos en la disolución precursora para adaptar las partículas que contienen litio a una porosidad deseada.

15 Luego, el método continúa hasta el paso 213 para determinar si el tamaño de partícula de las partículas que contienen litio debe adaptarse. Si se va a adaptar el tamaño de partícula, el método continúa en el paso 215 con controlar el tamaño de gotita de las gotitas de la disolución precursora homogénea o controlar una concentración de las materias primas dentro de la disolución precursora homogénea. Por ejemplo, si las gotitas incluyen una mayor concentración de materias primas, las partículas que contienen litio resultantes serán más grandes porque estará disponible una concentración más grade de materiales sólidos para formar las partículas una vez que el líquido dentro de la disolución se evapore. En algunas modalidades, se pueden producir partículas que contengan litio de diversos tamaños en el mismo flujo de proceso al generar diferentes corrientes de gotitas que tienen diferentes tamaños.

20 Luego, el método continúa hasta el paso 217 con introducir las gotitas en el plasma generado por microondas en los parámetros deseados para producir las partículas que contienen litio adaptadas. Una vez que se han producido las partículas que contienen litio adaptadas, se pueden enfriar y/o recoger, como se discutió anteriormente con referencia a la FIGURA 1.

25 La FIGURA 4 ilustra un sistema 300 para generar partículas que contengan litio 311 mediante el uso un plasma generado por microondas, de acuerdo con una modalidad ejemplar. En esta modalidad de ejemplo, un fabricante de gotitas piezoeléctrico 301 genera una corriente de gotitas 303 de una disolución precursora que contiene litio que tiene tamaños de gotita controlados. Cada gotita 303 tiene un tamaño y concentración de materias primas controlados precisamente para producir las partículas finales deseadas, como se discutió anteriormente. Una fuente de radiación de microondas 307 proporciona radiación de microondas a través de una guía de ondas 309 para generar un plasma dentro de una cámara de plasma 305. La corriente de gotitas 303 se introduce axialmente en la cámara de plasma 305 y cada gotita se expone a un perfil de temperatura sustancialmente uniforme dentro de la cámara de plasma 305. Como se discutió anteriormente, el plasma generado por microondas produce partículas que contienen litio 311, que salen de la cámara de plasma 305 y se recogen mediante el uso de un colector de partículas 313.

30 La FIGURA 5 es un diagrama de bloques 400 que ilustra un sistema para adaptar materiales de batería de iones-Li, de acuerdo con una modalidad ejemplar. En esta modalidad particular, un dispositivo de entrada del usuario 401 puede recibir la entrada de un usuario que indica los parámetros deseados de las partículas que contienen litio a producir. Por ejemplo, el dispositivo de entrada del usuario 401 puede recibir instrucciones para producir partículas NMC-532 que tengan una porosidad, morfología, y tamaño de partícula deseados. El controlador 403 puede recibir los parámetros de partículas deseados desde el dispositivo de entrada del usuario y controlar (por ejemplo, al acceder a una base de datos o tabla de búsqueda, o ejecutar procesos de control asociados con diferentes entradas) diversos componentes y precursores del sistema. Por ejemplo, el controlador 403 puede recibir un conjunto deseado de características y puede seleccionar un conjunto apropiado de materias primas para la disolución precursora para producir las partículas deseadas. En algunos casos, el controlador 403 puede determinar un tipo de materia prima con base en el precio, el tipo de gas de plasma que se usará, la porosidad deseada de las partículas finales, etc. Por ejemplo, el controlador puede seleccionar cuáles tipos de materias primas se usarán en la disolución precursora para limitar los costos generales de producción, aumentar la densidad de partículas, o limitar los subproductos tóxicos. En algunas modalidades, el controlador 403 también puede calcular una proporción y concentración deseadas para la disolución precursora y controlar el generador de precursores de disolución 405 para generar la disolución deseada. El controlador 403 también puede calcular un tamaño de gotita deseado y controlar el fabricante de gotitas 407 para generar gotitas del tamaño deseado. En algunos casos, el controlador 403 puede controlar el fabricante de gotitas 407 para ajustar la velocidad de las gotitas que salen del fabricante de gotitas 407. En algunas modalidades, el controlador 403 puede controlar el generador de flujo de gas de plasma 411 para ajustar la velocidad de flujo del gas de plasma. En otras modalidades, el controlador 403 puede controlar la fuente de radiación de microondas 409 para ajustar la densidad de energía o la temperatura del plasma generado por microondas. Por ejemplo, la fuente de radiación de microondas 409 se puede controlar para producir un perfil de temperatura sustancialmente uniforme de aproximadamente 6000 K. Las cantidades y proporciones de materias

primas se pueden seleccionar, en algunas modalidades, de acuerdo con las proporciones que se muestran en la Tabla 1, a continuación.

Tabla 1

Producto Químico	Fórmula	Solubilidad g/100 mL	NMC-333	NMC-532	NMC-622	NMC-811
Nitrato de Li	LiNO ₃	324	16,34 mL	16,34 mL	16,34 mL	16,34 mL
Nitrato de Ni	Ni(NO ₃) ₂	188	29,15 mL	48,59 mL	58,31 mL	38,87 mL
Nitrato de Mn	Mn(NO ₃) ₂	206	26,06 mL	28,93 mL	17,37 mL	2,89 mL
Nitrato de Co	Co(NO ₃) ₂	300	18,29 mL	12,20 mL	12,20 mL	1,21 mL
Disolución precursora total			89,85	106,06	104,22	59,33 mL
Carga total de NMC en disolución			11,13 mol/L	9,43 mol/L	9,60 mol/L	16,86 mol/L
Carga total de NMC en disolución			1009,52 g/L	927,48 g/L	907,30 g/L	1490,69 g/L

Como puede verse en la Tabla 1, la disolución precursora para generar NMC-33 puede incluir una disolución acuosa de 16,34 mL de nitrato de litio, 29,15 mL de nitrato de níquel, 26,06 mL de nitrato de manganeso, y 18,29 mL de nitrato de cobalto. Una lista de ejemplos de proporciones de disolución precursora de nitrato de litio, nitrato de níquel, nitrato de manganeso, y nitrato de cobalto para generar NMC-532, NMC-622 y NMC-811 también se proporcionó anteriormente en la Tabla 2. Un ejemplo de disolución precursora para generar NMC-532 incluye una disolución acuosa de 16,34 mL de nitrato de litio, 48,59 mL de nitrato de níquel, de 28-93 mL de nitrato de manganeso, y 12,20 mL de nitrato de cobalto. Un ejemplo de disolución precursora para generar NMC-622 incluye una disolución acuosa de 16,34 mL de nitrato de litio, 58,31 mL de nitrato de níquel, 17,37 mL de nitrato de manganeso, y 12,20 mL de nitrato de cobalto. Un ejemplo de disolución precursora para generar NMC-811 incluye una disolución acuosa de aproximadamente 16,34 mL de nitrato de litio, aproximadamente 38,87 mL de nitrato de níquel, aproximadamente 2,89 mL de nitrato de manganeso, y aproximadamente 1,22 mL de nitrato de cobalto.

Una de las muchas ventajas de la presente tecnología es la capacidad para personalizar la estequiometría de los materiales de batería que contienen litio. Al cambiar una o más de las proporciones relativas, aditivos, o precursores, uno puede adaptar la composición, pureza, y/o fase de un material. Adicionalmente, uno puede fabricar fácilmente más de una composición al alterar simplemente la estequiometría del precursor de la disolución (por ejemplo, NMC-532 vs. NMC-622, LiMn₂O₄, LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}O₂, LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O₄, LiCoO₂, LiNiO₂, etc.) en una única plataforma comercial. Además, son posibles gradientes o capas de cambios de composición con fluctuaciones o control sobre los materiales precursores y/o aditivos. La naturaleza continua de los procesos que se describen en esta descripción permite una acumulación capa por capa de los materiales de cátodo de manera que la composición química de cada capa se puede variar a lo largo de su espesor para aprovechar los beneficios de cualquier material deseado, que sea un proceso continuo también elimina las variaciones de lote a lote, las cuales se ocurren en las técnicas convencionales de producción de baterías. Adicionalmente, la simplicidad del proceso permite un rápido desarrollo del material y la exploración de los beneficios de las nuevas formulaciones de materiales (por ejemplo, el amplio intervalo de formulaciones de NMC y/o la adición de dopantes), las cuales pueden no ser posibles o rentables con las técnicas de producción convencionales.

De acuerdo con algunas modalidades, el sistema que se describe en la FIGURA 5 o un sistema similar también se puede usar para crear estructuras de núcleo-capa, tales como partículas revestidas de carbono. También se pueden producir otros revestimientos o capas, tales como revestimientos de alúmina, mediante el uso de las técnicas que se describen en la presente descripción. En otras modalidades, diferentes tipos de materiales de batería pueden revestirse o colocarse en capas sobre un sustrato, tal como el colector de corriente de una batería. Estos materiales pueden depositarse en capas discretas que tengan los espesores deseados, o como un revestimiento de gradación continua donde la composición del material del revestimiento cambia gradualmente a lo largo del espesor del revestimiento. Estos diferentes materiales se pueden depositar al controlar la composición de la disolución precursora inicial, en algunas modalidades.

La FIGURA 6 es un gráfico del patrón de difracción de rayos X de partículas que contienen litio que se preparan de acuerdo con una modalidad no optimizada de la presente descripción. Este gráfico corresponde a un proceso no optimizado para generar LiNi_{0,5}Mn_{0,3}Co_{0,2}O₂ (NMC-532) en una atmósfera de plasma de O₂ mediante el uso de una

disolución precursora de sales de litio, níquel, manganeso, y cobalto. En este ejemplo particular, la disolución precursora incluía una mezcla de nitrato de litio, nitrato de níquel, nitrato de manganeso, y nitrato de cobalto. El gráfico de la FIGURA 6 incluye cuatro picos calculados de espectroscopía de difracción de rayos X (XRD) 501, 503, 505, y 507 que corresponden a la fase cristalina de NMC 532. Incluso en un proceso no optimizado, el gráfico observado incluye cuatro picos 502, 504, 506, y 508 que corresponden sustancialmente a los picos de referencia 501, 503, 505, y 507.

Se consiguieron sustancialmente las cantidades deseadas de níquel y cobalto, mientras que un porcentaje de litio se perdió en el proceso y una pequeña cantidad en exceso de manganeso se produjo. Una posible solución a la pérdida de litio y exceso de manganeso podría ser enriquecer la disolución precursora con aproximadamente 66 % de nitrato de litio adicional y una cantidad ligeramente menor de nitrato de manganeso para adaptar el proceso para lograr el NMC-532 deseado. Como se discutió anteriormente, la densidad de energía del plasma, la velocidad de enfriamiento, la temperatura de enfriamiento, el tiempo de residencia, etc. pueden controlarse todos para ajustar con precisión las partículas producidas.

La FIGURA 7 muestra una imagen ampliada 600 del ejemplo de partículas que contienen litio de la FIGURA 6. Las partículas finales que contienen litio y la morfología de las partículas finales se pueden adaptar al controlar el tiempo de residencia de las gotitas dentro del plasma y/u optimizar la química de la disolución precursora. Por ejemplo, una fase amorfa se puede reducir o eliminar al aumentar el tiempo de residencia a una temperatura particular.

En otra modalidad, la Tabla 2 muestra la carga de disolución para hacer NMC-333 mediante el uso de nitratos. En este ejemplo particular, la columna extrema derecha de la Tabla 2 muestra la cantidad de disolución, en mL, para nitrato de litio, nitrato de níquel, nitrato de manganeso, y nitrato de cobalto. La suma de estas disoluciones de sal para NMC-333 es 97,94 mL/mol, o 984 g/L.

Tabla 2

Producto Químico	Solubilidad	Masa Molar	Solubilidad Molar	Solubilidad Molar	mL para NMC-333
Nitrato de Li	324 g/100 mL	52,95 g/mol	6,12 mol/100 mL	16,34 mL/mol	16,34
Nitrato de Ni	188 g/100 mL	182,7 g/mol	1,03 mol/100 mL	97,18 mL/mol	32,36
Nitrato de Mn	206 g/100 mL	178,95 g/mol	1,15 mol/100 mL	86,87 mL/mol	28,93
Nitrato de Co	300 g/100 mL	182,94 g/mol	1,64 mol/100 mL	60,98 mL/mol	20,31

De acuerdo con modalidades de ejemplo, las técnicas que se describen en la presente descripción se pueden usar para crear estructuras de núcleo-capa. Después que los materiales de batería han salido del plasma y se han enfriado hasta un tamaño de partícula objetivo, materiales de capa pueden revestirse sobre ellos. Los materiales de capa se pueden hacer al comenzar ya sea desde una ruta en fase líquida o gaseosa, en algunas modalidades. Un ejemplo de revestimiento de carbono a través de una ruta en fase gaseosa puede comenzar al depositar carbono en la superficie de los materiales de batería mediante el uso de gas acetileno (C_2H_2) mezclado con oxígeno. Para hacer el carbono, la mezcla de gas acetileno y oxígeno se puede privar de oxígeno, por ejemplo, mediante el uso de una proporción de acetileno a oxígeno de 2: 1. La mezcla de gas se puede introducir en una cámara de reactor que contenga partículas de material de batería que fluyen en el aire después de que hayan salido del plasma y se hayan enfriado. La mezcla de partículas de material de batería, acetileno, y oxígeno se puede dirigir a través de una boquilla, y a la salida de la boquilla, una corriente de materiales de batería y gases puede fluir a través de una llama o fuente de calor. El calor y oxígeno pueden descomponer el acetileno para formar carbono, parte del cual formará una capa en la superficie de las partículas del material de batería. Al controlar diversos parámetros, tales como la concentración de acetileno y oxígeno, las partículas de material de batería por unidad de volumen, el tamaño de la boquilla, y/o la velocidad de salida de la boquilla, el grosor de la carcasa se puede ajustar de acuerdo con las necesidades de aplicación sin modificar las propiedades o morfología del núcleo de las partículas de material de batería.

En algunas modalidades, también se pueden formar capas de carbono a partir de la mezcla de gas acetileno/oxígeno al dirigir el flujo de materiales de batería enfriados a través o delante de una llama de acetileno/oxígeno. A medida que las partículas frías pasan a través o delante de la llama, el carbono que se genera dentro de la llama puede depositarse sobre la superficie de las partículas. Al controlar el número de materiales de batería por unidad de volumen, la velocidad de los materiales de batería, la proporción de acetileno/oxígeno, la velocidad de flujo volumétrico de acetileno/oxígeno, y la morfología de la llama de acetileno/oxígeno, el grosor de la capa se puede ajustar a especificaciones objetivo.

Los materiales de la capa también pueden revestirse sobre partículas de material de batería mediante el uso de un precursor líquido después de que las partículas hayan salido del plasma y se hayan enfriado al tamaño de partícula

objetivo. Por ejemplo, una neblina atomizada de monosacáridos, tales como glucosa o disacáridos, tales como sacarosa se disuelven en un disolvente inorgánico, tal como agua o disolvente orgánico, tal como metanol. Después de que las partículas hayan salido del plasma y se hayan enfriado, como se describió anteriormente, esta disolución se puede pulverizar sobre las partículas mediante el uso de un atomizador para revestir las partículas con el líquido que contiene carbono. Estas partículas revestidas pueden luego entrar en una zona caliente que contiene oxígeno entre aproximadamente 300-800 °C. Dentro de la zona caliente, el disolvente orgánico o inorgánico puede evaporarse, para dejar una película de sacáridos en la superficie de los materiales de batería. A medida que la temperatura de los sacáridos aumenta por encima de su temperatura de pirólisis, el carbono se queda detrás y se forma una capa de carbono. En algunas modalidades, la porosidad y el grosor de la capa de carbono se pueden ajustar o adaptar al controlar el tipo de sacárido y su concentración dentro del disolvente, el tipo de disolvente, la presión que impulsa la disolución a través del atomizador, la orientación del (de los) atomizador(es) dentro de la cámara de reacción, concentración de oxígeno, y temperatura dentro de la zona caliente.

Los revestimientos sin carbono, tales como alúmina (Al_2O_3) también se pueden hacer mediante el uso de un precursor líquido de una manera similar a los revestimientos de carbono que se describieron anteriormente. En una modalidad de ejemplo, un precursor líquido es un disolvente inorgánico, tal como agua o un disolvente orgánico, tal como metanol que contiene un precursor de aluminio disuelto, tal como nitrato de aluminio en una concentración bien definida. La disolución se puede pulverizar sobre partículas enfriadas mediante el uso de un atomizador en el reactor de posplasma para revestir las partículas con el líquido que contiene nitrato de aluminio. Estas partículas revestidas pueden luego entrar en una zona caliente que contiene oxígeno entre aproximadamente 200-1000 °C. Dentro de la zona caliente, el disolvente se evapora para dejar una película de nitrato de aluminio sobre la superficie de las partículas. A medida que la temperatura del nitrato de aluminio aumenta por encima de su temperatura de pirólisis, se forma óxido de aluminio amorfo en la superficie de las partículas del material de batería. Si se desea, al alcanzar su temperatura de cristalización, se puede formar óxido de aluminio cristalino en el intervalo de aproximadamente 400-1000 °C. En algunas modalidades, la porosidad y el grosor de la capa de alúmina se pueden ajustar o adaptar al controlar diversos parámetros, tal como el tipo de sal de aluminio, la concentración de la sal de aluminio en el disolvente, el tipo de disolvente, la presión que impulsa la disolución a través del atomizador, la orientación del(de los) atomizador(es) dentro de la cámara de reacción, la concentración de oxígeno dentro de la zona caliente, y/o la temperatura dentro de la zona caliente.

En algunas modalidades, el rendimiento de una batería de iones-Li puede determinarse mediante la formulación del material del cátodo. Por ejemplo, los materiales de cátodo de óxido de manganeso y litio de tipo espinela ($LiMn_2O_2$) permiten una alta velocidad de descarga, pero exhiben una densidad de energía relativamente baja, lo cual puede ser beneficioso para las herramientas eléctricas donde las baterías se pueden cambiar rápidamente a medida que la energía usable se agota. Los materiales de cátodo de óxido de litio, níquel, cobalto y aluminio (NCA: $LiNi_{0.8}Co_{0.015}Al_{0.05}O_2$) pueden ser muy adecuados para aplicaciones de alta energía y velocidades de descarga moderadas, como los vehículos eléctricos. Los materiales de cátodo de óxido de cobalto y litio (LCO: $LiCoO_2$) tienen una alta densidad de energía, lo que permite baterías más pequeñas/livianas, pero velocidades de descarga bajas y, por lo tanto, pueden ser muy adecuados para aplicaciones como los teléfonos celulares y computadoras portátiles. La incorporación de diversas composiciones de material del cátodo dentro de una batería de cátodo graduada puede permitir propiedades híbridas con un intervalo más amplio de aplicaciones. En algunas modalidades, se pueden producir cátodos en capas donde un material se deposita sobre otro con interfaces discretas. En otras modalidades, se puede producir un cátodo continuamente variable donde la composición del cátodo cambia continuamente de un material al siguiente sin una interfaz discreta entre los materiales.

En otra modalidad de ejemplo, se pueden hacer múltiples disoluciones acuosas precursoras a partir de sales metálicas. Cada disolución precursora puede exhibir la estequiometría/composición de un material del cátodo deseado diferente y puede cargarse en su propio fabricante de gotitas que se asocia con su propio plasma. Por ejemplo, una primera disolución precursora puede contener acetato de litio y acetato de manganeso para hacer LMO de tipo espinela. Una segunda disolución precursora puede contener acetato de litio, acetato de níquel, acetato de cobalto, y nitrato de aluminio para hacer NCA. Una tercera disolución precursora puede contener acetato de litio y acetato de cobalto para hacer LCO. En una modalidad de ejemplo, se puede implementar un proceso de revestimiento continuo para alimentar la disolución precursora de LMO de tipo espinela en un primer fabricante de gotitas, la cual se inyecta a través de un primer plasma y se deposita en un colector de corriente, el cual puede hacerse de aluminio, por ejemplo. En algunos casos, el colector de corriente se puede mover hacia adelante y arrastrar hacia adelante y hacia atrás bajo el plasma de manera que se cubra el colector de corriente entero. Controlar la velocidad y el patrón de movimiento del colector de corriente y/o la velocidad de alimentación del precursor puede determinar el espesor de la película. Una vez que se ha depositado el espesor deseado del LMO de tipo espinela, el colector de corriente revestido puede entrar en la zona de deposición de NCA, donde la disolución precursora de NCA se inyecta en un segundo plasma mediante el uso de un segundo fabricante de gotitas. Subsecuentemente, el colector de corriente puede entrar en la zona de deposición de LCO, donde la disolución precursora de LCO se inyecta en un tercer plasma mediante el uso de un tercer fabricante de gotitas. Después de salir de la región de revestimiento de LCO, el cátodo de la batería puede estar listo para su instalación dentro de una batería. El grosor de cada capa se puede controlar independientemente, en algunas modalidades, al ajustar la velocidad de alimentación del precursor y/o controlar la velocidad y el patrón de movimiento del colector de corriente.

En una modalidad de ejemplo, el espesor deseado de cada capa estará entre aproximadamente 34-100 μm de espesor con un espesor combinado de aproximadamente 100-300 μm .

En otra modalidad, se pueden producir y depositar diferentes revestimientos mediante el uso de un fabricante de gotitas y plasma únicos. Por ejemplo, un colector de corriente puede revestirse primero con una capa de LMO de tipo espinela, y luego el fabricante de gotitas puede llenarse con una disolución precursora de NCA para depositar una capa de NCA encima de la capa de LMO de tipo espinela. Subsecuentemente, cuando la capa de NCA se construye con el grosor deseado, el fabricante de gotitas se puede llenar con una disolución precursora de LCO y el proceso continúa hasta que el colector de corriente se revista con una capa de LCO. En esta modalidad de ejemplo, el espesor de cada capa se puede controlar independientemente mediante la velocidad de alimentación del precursor y la velocidad de alimentación del colector de corriente.

En otra modalidad de ejemplo, se puede producir una estructura de cátodo graduada continuamente mediante el uso de las técnicas que se describen en la presente descripción. Por ejemplo, la composición de la disolución precursora que entra en el fabricante de gotitas se puede variar continuamente a lo largo del proceso de revestimiento para cambiar gradualmente la composición del revestimiento del cátodo. Esto se puede lograr en algunas modalidades mediante el uso de un conjunto de precursores líquidos constituyentes al variar continuamente la química del precursor de la disolución. En uno de tales ejemplos, la composición del cátodo del colector de corriente se puede variar continuamente de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$ a LiMn_2O_4 en la interfaz entre el cátodo y el electrolito. Se pueden llenar tres recipientes separados cada uno con una sal metálica de un único constituyente que incluye acetato de litio, acetato de manganeso, o acetato de níquel. Se puede alimentar un cuarto recipiente de mezclado de los tres recipientes de un único constituyente, y este cuarto recipiente de mezclado se puede agitar constantemente para hacer una disolución homogénea de las tres disoluciones de sales metálicas. El recipiente de mezclado se puede llenar primero con las proporciones estequiométricas de disoluciones de sales metálicas que se requieren para formar $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$. Esta disolución se puede usar para hacer la primera capa del cátodo, la cual puede oscilar entre aproximadamente 1-50 μm en un colector de corriente con una longitud y ancho bien definidos. Después de que se haya depositado la primera capa, el volumen de la disolución dentro del cuarto recipiente de mezclado se puede mantener constante al reponer continuamente el recipiente de mezclado con cantidades molares iguales de precursor de acetato de litio y precursor de acetato de manganeso a una velocidad igual a la velocidad de flujo molar que sale del fabricante de gotitas. Al no reponer la sal de níquel, la concentración de níquel en el revestimiento final puede disminuir continuamente a lo largo del proceso de revestimiento. En algunas modalidades, el volumen de precursor dentro del recipiente de mezclado se puede determinar con base en el volumen de material que se requiere para hacer un cátodo (u otro componente de la batería) con una longitud, ancho y grosor definidos.

En modalidades adicionales, en lugar de depositar dos o más materiales de cátodo diferentes sobre un único sustrato, se puede usar un proceso continuo para depositar o construir materiales de cátodo, ánodo, y electrolito sólido. Por ejemplo, después de depositar una o más capas de materiales de cátodo sobre un sustrato, como se describió anteriormente, el cátodo se puede colocar bajo un plasma que se configura para depositar materiales de electrolitos sólidos directamente sobre la capa del cátodo. Una vez que se acumula el espesor deseado del material de electrolito sólido, luego las capas de cátodo/electrolito se pueden colocar bajo un plasma que se configura para depositar materiales de ánodo. Una vez que se han depositado los materiales de ánodo, se puede unir un colector de corriente sobre el ánodo con un aglutinante, tal como copolímero de estireno butadieno o fluoruro de polivinilideno.

Se proporcionan diagramas de flujo ilustrativos en la presente descripción con propósitos ilustrativos y son ejemplos no limitantes de métodos. Un experto en la técnica reconocerá que los métodos ilustrativos pueden incluir más o menos pasos que aquellos que se ilustran en los diagramas de flujo ilustrativos, y que los pasos en los diagramas de flujo ilustrativos pueden realizarse en un orden diferente al orden que se muestra en los diagramas de flujo ilustrativos.

Al describir modalidades ilustrativas, se usa terminología específica en aras de la claridad. Para propósitos de descripción, se pretende que cada término específico incluya al menos todos los equivalentes técnicos y funcionales que operan de manera similar para lograr un propósito similar. Adicionalmente, en algunos casos donde una modalidad ilustrativa particular incluye una pluralidad de elementos del sistema, componentes del dispositivo o pasos del método, aquellos elementos, componentes o pasos pueden reemplazarse con un único elemento, componente o paso. Asimismo, un único elemento, componente o paso puede reemplazarse con una pluralidad de elementos, componentes o pasos que sirvan al mismo propósito. Además, si bien se han mostrado y descrito modalidades ilustrativas con referencias a modalidades particulares, aquellos expertos en la técnica entenderán que se pueden hacer diversas sustituciones y alteraciones en forma y detalle en la misma sin apartarse del alcance de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un método para generar materiales de batería de iones litio que comprende:
- 5 combinar materias primas para formar una disolución precursora homogénea que incluye litio;
generar gotitas con tamaño controlado de la disolución precursora homogénea mediante el uso de un fabricante de
gotitas;
introducir las gotitas de la disolución precursora homogénea en un plasma generado por microondas;
10 producir partículas de escala micrométrica o submicrométrica que contienen litio a partir del plasma generado por
microondas;
recoger las partículas que contienen litio; y
formar una suspensión con las partículas que contienen litio para formar materiales de batería de iones litio.
2. El método de la reivindicación 1, en donde recoger las partículas que contienen litio incluye enfriar las
15 partículas que contienen litio, el método comprende adicionalmente:
controlar la velocidad de enfriamiento de las partículas que contienen litio al seleccionar un fluido de enfriamiento,
controlar una velocidad de flujo del fluido de enfriamiento, o controlar una temperatura del fluido de enfriamiento.
3. El método de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente:
- 20 controlar un tamaño de las gotitas de la disolución precursora homogénea mediante el uso del fabricante de gotitas;
o
controlar un tiempo de residencia de las gotitas de la disolución precursora homogénea dentro del plasma generado
por microondas al controlar al menos uno de: una velocidad de flujo de gas de plasma, una densidad de energía del
25 plasma generado por microondas, o una velocidad de las gotitas que salen del fabricante de gotitas.
4. El método de la reivindicación 1, en donde la disolución precursora homogénea incluye una disolución acuosa
de formas hidratadas o no hidratadas de acetato de litio, acetato de níquel, acetato de manganeso, y acetato de
30 cobalto; o incluye una disolución acuosa de nitrato de litio, nitrato de níquel, nitrato de manganeso y nitrato de
cobalto.
5. El método de la reivindicación 1, en donde generar gotitas con tamaño controlado incluye generar dos o más
corrientes de gotitas que tienen diferentes diámetros.
- 35 6. El método de la reivindicación 1, en donde el plasma generado por microondas se genera en gas oxígeno o
en un gas que contiene oxígeno.
7. El método de la reivindicación 1 para adaptar materiales de batería de iones litio, en donde recoger las
partículas que contienen litio implica
40 enfriar las partículas que contienen litio; el método comprende adicionalmente:
adaptar al menos uno de: porosidad, morfología, tamaño de partícula, distribución del tamaño de partícula, o
composición química de las partículas que contienen litio al controlar al menos uno de: química de la disolución
precursora, tamaño de las gotitas, velocidades de flujo de gas de plasma, tiempo de residencia de las gotitas dentro
del plasma generado por microondas, velocidad de enfriamiento, o densidad de energía del plasma generado por
45 microondas.
8. El método de la reivindicación 7, en donde adaptar la morfología de las partículas que contienen litio incluye
controlar el tiempo de residencia de las gotitas dentro del plasma generado por microondas y una región de
resplandor del plasma generado por microondas; o en donde controlar la porosidad de las partículas de iones litio
50 incluye controlar al menos una de: cantidades de materiales de nitrato y materiales de acetato dentro de la
disolución precursora homogénea, química del precursor de la disolución, o el tiempo de residencia de las gotitas
dentro del plasma generado por microondas; o en donde controlar la composición química de las partículas que
contienen litio incluye controlar las proporciones de las materias primas dentro de la disolución precursora; o en
donde controlar el tamaño de partícula de las partículas de iones litio incluye al menos uno de: controlar el tamaño
55 de las gotitas de la disolución precursora, o controlar una concentración de materias primas dentro de la disolución
precursora.
9. El método de la reivindicación 7, en donde generar gotitas con tamaño controlado incluye generar dos o más
corrientes de gotitas que tienen diferentes diámetros.
- 60 10. El método de la reivindicación 9, en donde las dos o más corrientes de gotitas se generan mediante el uso de
diferentes boquillas o aberturas en el fabricante de gotitas.
11. El método de la reivindicación 7, en donde adaptar la composición química de las partículas de iones litio
65 incluye:

determinar una composición química deseada de las partículas de iones litio antes de formar la disolución precursora homogénea; y
 calcular las proporciones estequiométricas de las materias primas en base a la composición química deseada de las partículas de iones litio.

5 12. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas que contienen litio tienen la fórmula:

$$\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$$
 10 en donde $x \geq 0$, $y \geq 0$, $z \geq 0$, y $x+y+z=1$;
 y en donde combinar las materias primas comprende disolver una combinación de sal de litio, sal de níquel, sal de manganeso, y sal de cobalto en un disolvente para formar una disolución precursora homogénea.

15 13. El método de la reivindicación 12, en donde generar gotitas con tamaño controlado incluye generar dos o más corrientes de gotitas que tengan diferentes diámetros para generar una distribución de tamaño de partícula multimodal entre las partículas de $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$.

14. El método de la reivindicación 1, en donde las partículas que contienen litio tienen la fórmula:
 20
$$\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$$
 en donde $x \sim 0,8$, $y \sim 0,15$, $z \sim 0,05$;
 y en donde combinar las materias primas comprende disolver una combinación de sal de litio, sal de níquel, sal de cobalto, y sal de aluminio en un disolvente para formar una disolución precursora homogénea.

25 15. El método de la reivindicación 14, en donde generar gotitas con tamaño controlado incluye generar dos o más corrientes de gotitas que tengan diferentes diámetros para generar una distribución de tamaño de partícula multimodal entre las partículas de $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$.

30

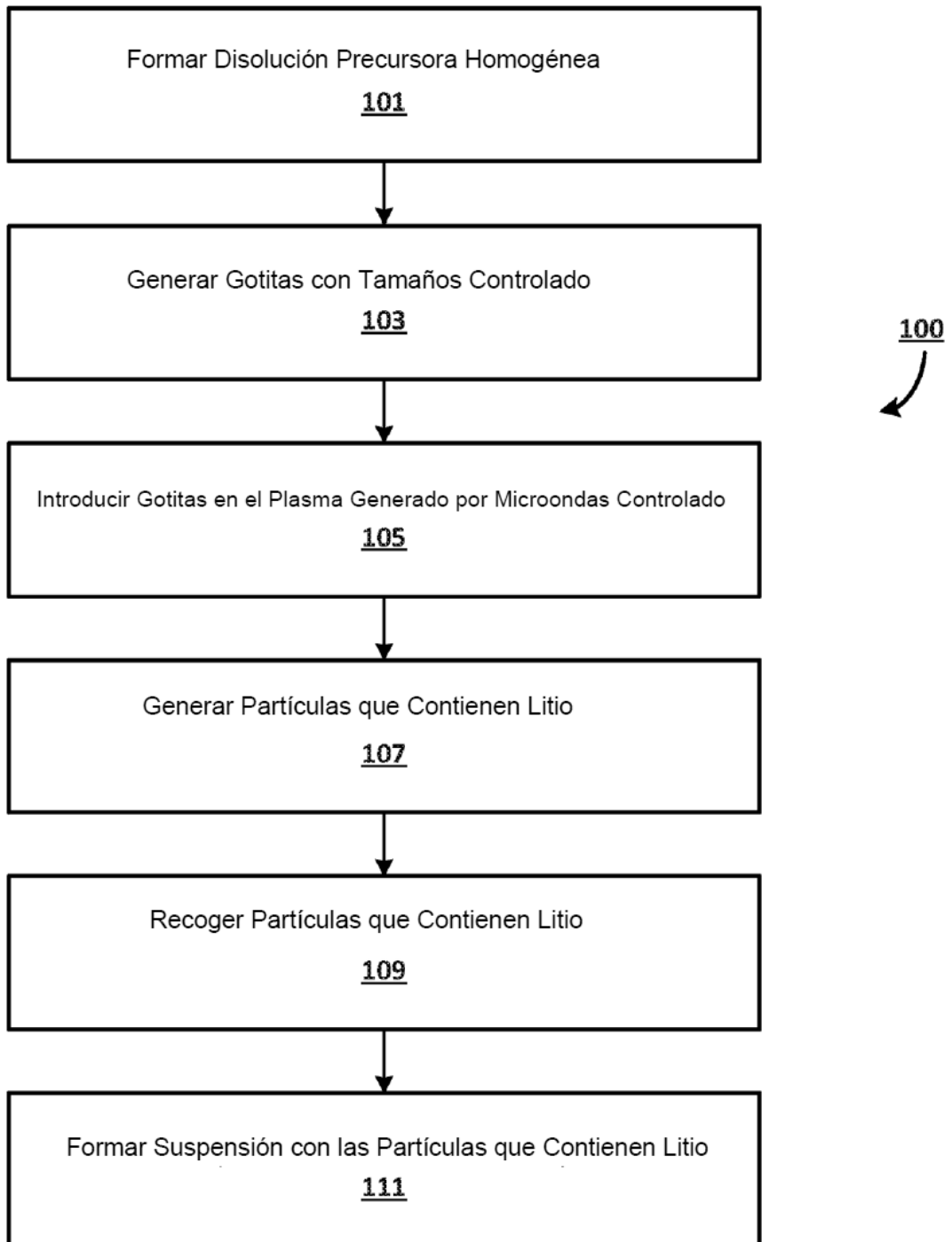


FIGURA 1

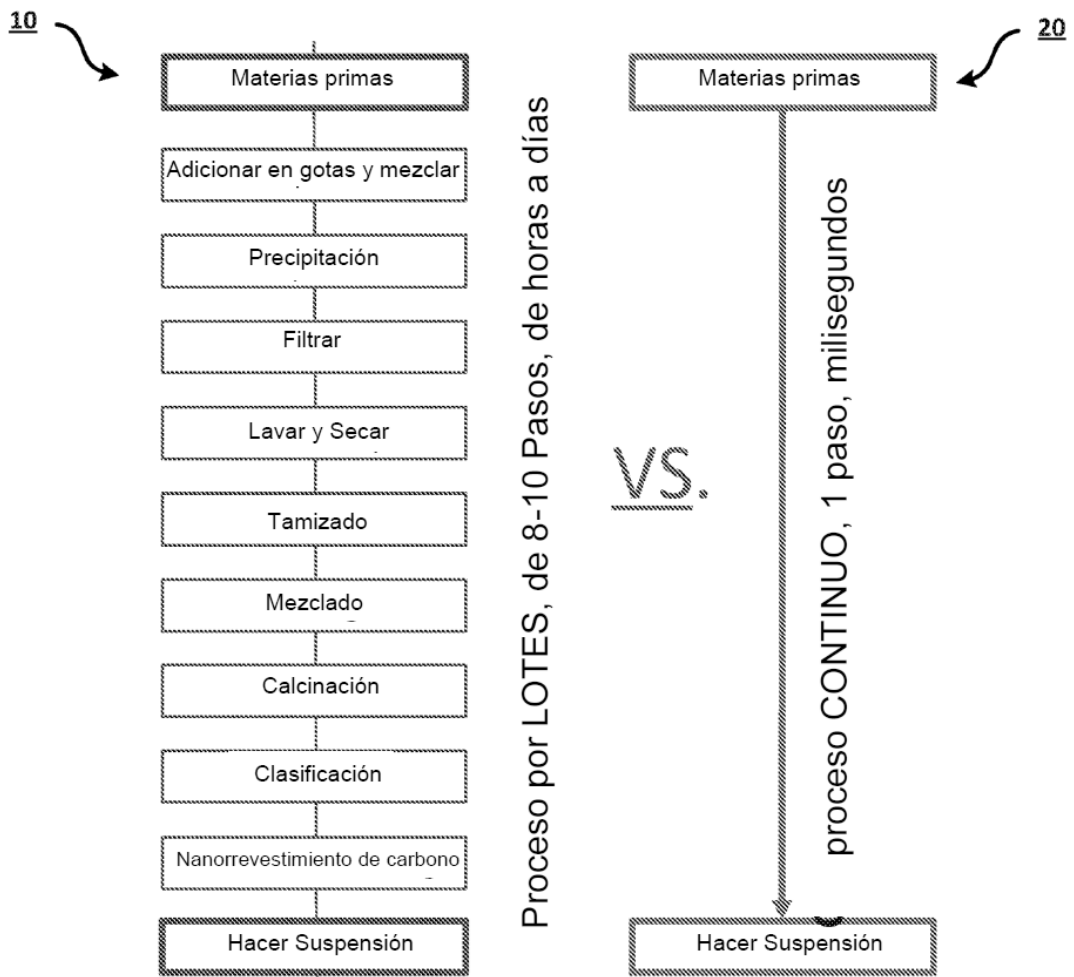


FIGURA 2

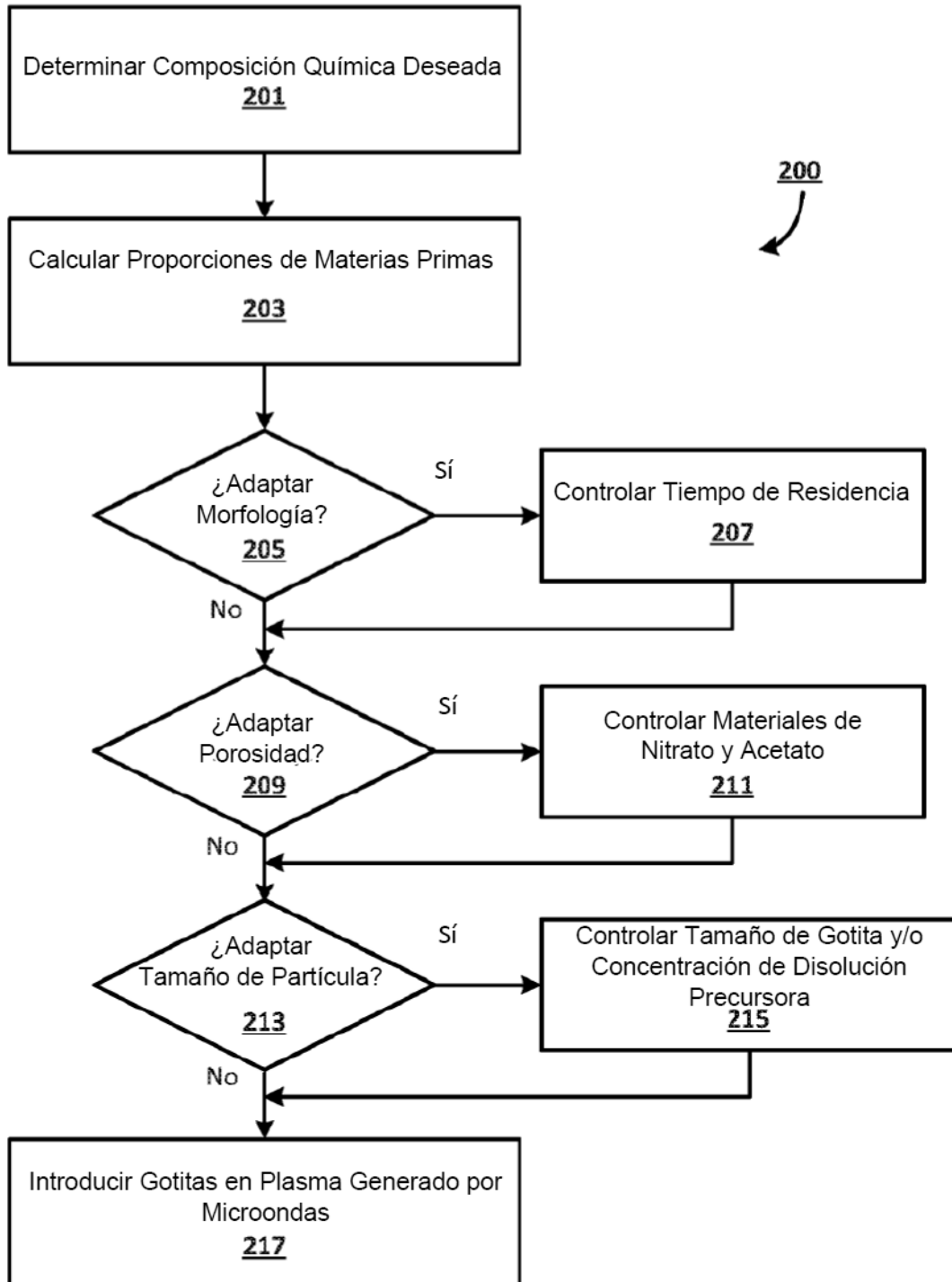


FIGURA 3

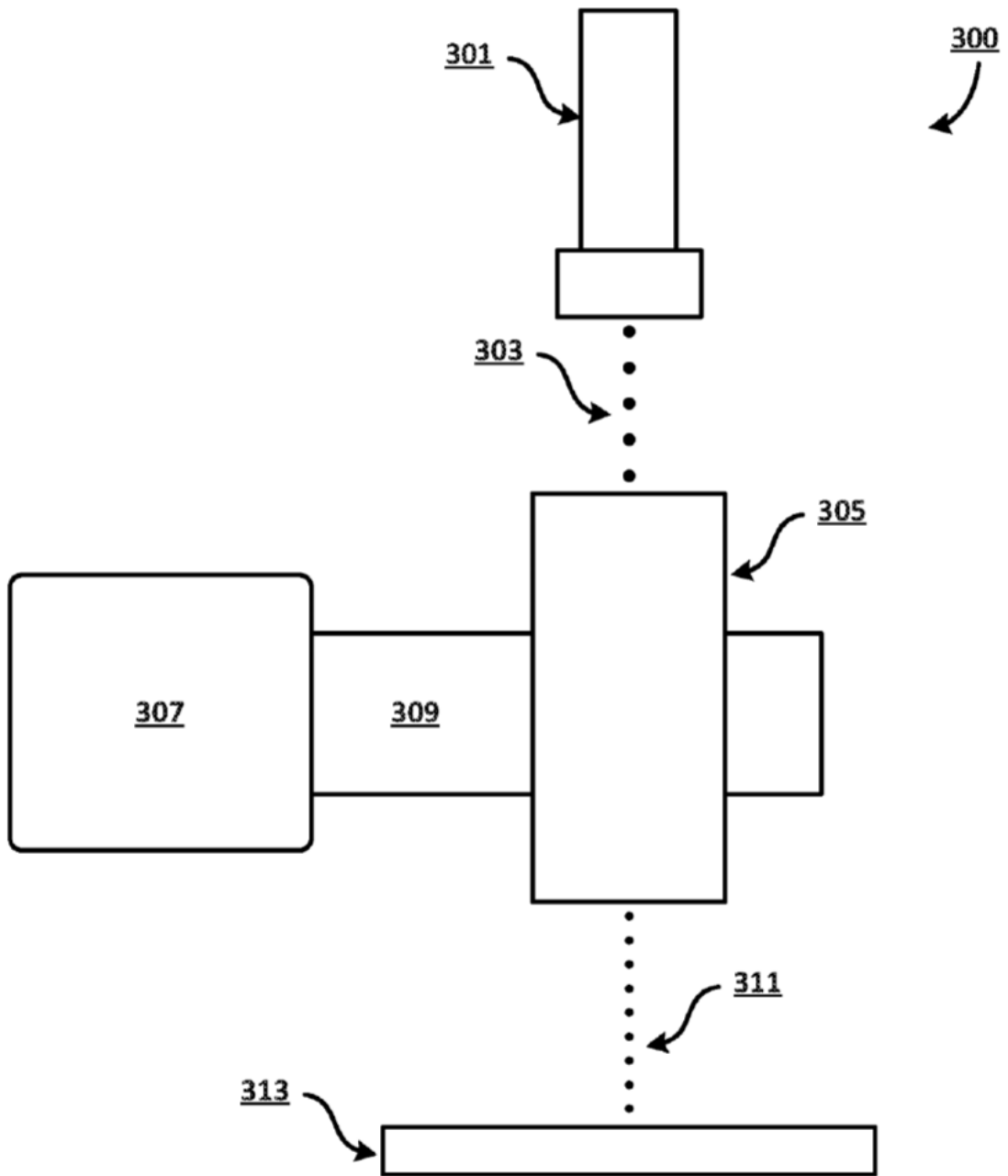


FIGURA 4

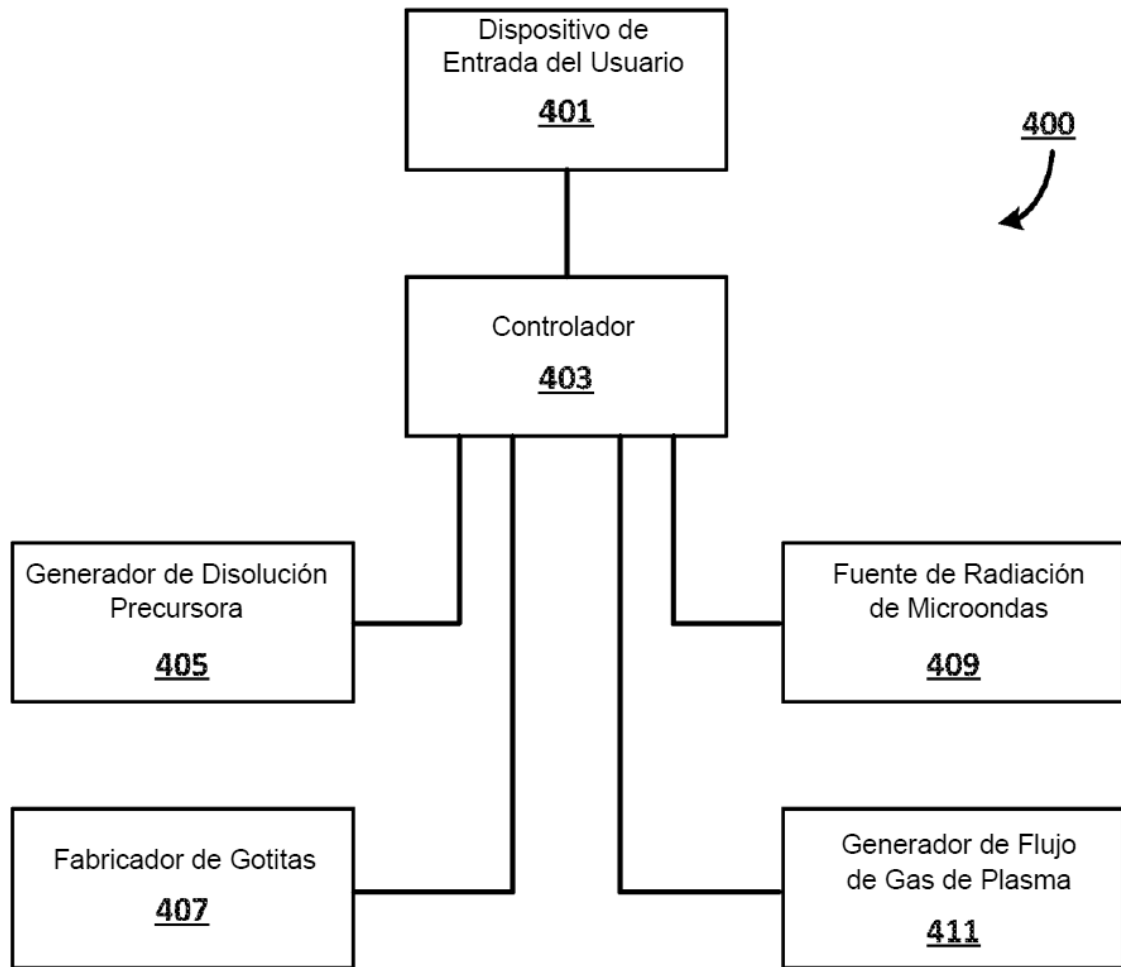


FIGURA 5

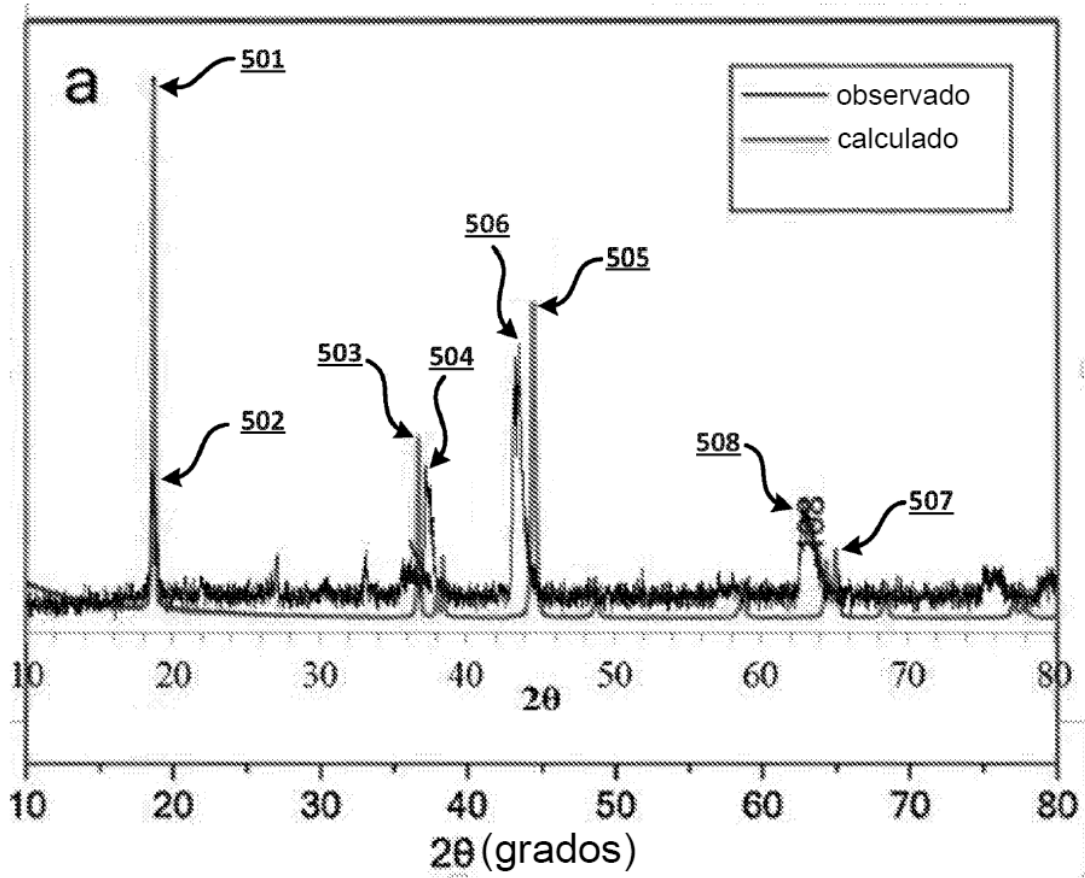


FIGURA 6

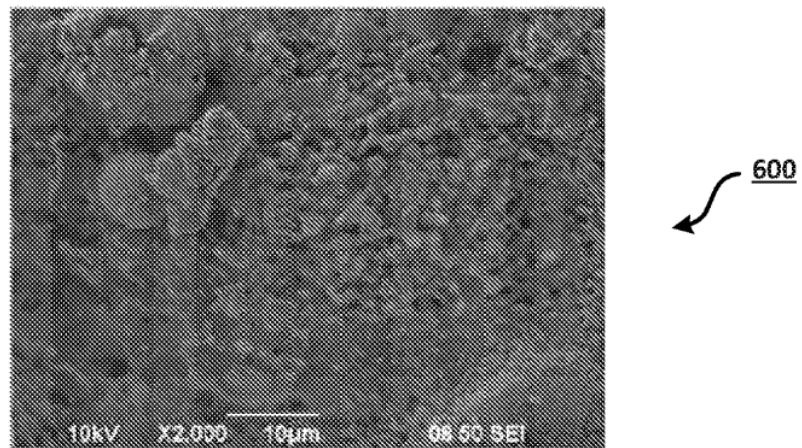


FIGURA 7