

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 810**

51 Int. Cl.:

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2019 PCT/EP2019/065862**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.01.2020 WO20002024**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2019 E 19733992 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2023 EP 3814280**

54 Título: **Procedimiento de tratamiento de materiales activos de electrodos ricos en Ni**

30 Prioridad:

28.06.2018 EP 18180290

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

07.06.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ERK, CHRISTOPH;
LETZELTER, THOMAS;
HOELZLE, MARKUS y
SUELING, CARSTEN**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

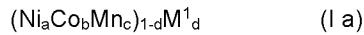
ES 2 971 810 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de tratamiento de materiales activos de electrodos ricos en Ni

La presente invención está dirigida a un procedimiento para modificar un material activo de electrodos de acuerdo con la fórmula general $Li_{1+x}TM_{1-x}O_2$, en el que TM es una combinación de metales de acuerdo con la fórmula general (I a) o (I b)



con $a + b + c = 1$ y

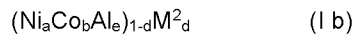
a estando en el intervalo de 0,75 a 0,95,

b estando en el intervalo de 0,025 a 0,2,

c estando en el intervalo de 0,025 a 0,2,

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

M^1 es al menos uno de Ba, Mg, Al, W, Mo, Ti o Zr,



con $a + b + c = 1$ y

a estando en el intervalo de 0,75 a 0,95,

b estando en el intervalo de 0,025 a 0,2,

e estando en el intervalo de 0,025 a 0,2,

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

M^2 es al menos uno de W, Mo, Ti o Zr,

y x está en el intervalo de -0,05 a + 0,2, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

(a) tratar dicho $Li_{1+x}TM_{1-x}O_2$ con un medio acuoso con un valor de pH comprendido entre 5 y 14,

(b) eliminar dicho medio acuoso del $Li_{1+x}TM_{1-x}O_2$ tratado mediante una separación sólido-líquido,

en el que las etapas a) y b) se inician simultáneamente.

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

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

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

Otras teorías atribuyen las reacciones no deseadas al $LiOH$ o Li_2CO_3 libres en la superficie. Se ha intentado eliminar dicho $LiOH$ o Li_2CO_3 libre por el lavado del material activo de electrodos con agua, véase, por ejemplo, los documentos JP 4,789,066 B, JP 5.139.024 By US2015/0372300. Sin embargo, en algunos casos se observó que las propiedades de los materiales activos de electrodos resultantes no mejoraban.

El documento JP 2017-188294 desvela que un material activo catódico se mezcla con agua durante 3 minutos y luego se filtra por succión. El documento KR 2017-0076222 desvela un tratamiento en agua de un material activo catódico con un ácido fuerte que se repite preferentemente.

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

Por consiguiente, se ha descubierto el procedimiento definido al principio, en lo sucesivo en la presente memoria también denominado "procedimiento de la invención". Se ha descubierto que una interacción demasiado prolongada del agua con un material activo de electrodos rico en Ni puede provocar un agotamiento muy fuerte del litio.

10 El procedimiento de la invención es un procedimiento para modificar un material activo de electrodos de acuerdo con la fórmula general $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$, en la que TM es una combinación de metales de acuerdo con la fórmula general (I a) o (I b) comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

(a) tratar dicho $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ con un medio acuoso con un valor de pH comprendido entre 5 y 14,

(b) eliminar dicho medio acuoso de $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ tratado mediante una separación sólido-líquido,

15 en el que las etapas a) y b) se inician simultáneamente.

A continuación, el procedimiento de la invención se describe con más detalle.

El procedimiento de la invención comprende dos etapas, (a) y (b), en el contexto de la presente invención también denominadas etapa (a) y etapa (b). El inicio de las etapas (a) y (b) puede ser simultáneo o subsecuente. De acuerdo con la presente invención, las etapas (a) y (b) se realizan simultáneamente.

20 El procedimiento de la invención parte de un material activo de electrodos de acuerdo con la fórmula general $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$, en la que TM contiene una combinación de Ni y al menos un metal de transición seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos un metal seleccionado entre Al, Ba y Mg y, opcionalmente, uno o más metales de transición distintos de Ni, Co y Mn, en la que al menos el 75 % molar de TM es Ni, preferentemente al menos el 80 % molar, y x se encuentra en el intervalo de -0,05 a 0,2. En lo sucesivo en la presente memoria, dicho material se denominará también material de partida.

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

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

35 Muchos elementos son ubicuos. En el contexto de la presente invención, los oligoelementos de metales ubicuos como el sodio, el calcio, el hierro o el zinc, como impurezas, no se tendrán en cuenta en la descripción de la presente invención. Oligoelementos en este contexto significará cantidades de 0,05% en moles o menos, refiriéndose al contenido total de metal TM.

40 En una realización de la presente invención, la variable TM corresponde a la fórmula general (I a) $(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)_{1-d}\text{M}^1_d$ (I a)

con $a + b + c = 1$ y

a estando en el intervalo de 0,75 a 0,95, preferentemente de 0,85 a 0,95,

b estando en el intervalo de 0,025 a 0,2, preferentemente de 0,025 a 0,1,

c estando en el intervalo de 0,025 a 0,2, preferentemente de 0,05 a 0,1,

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

M^1 es al menos uno de Al, Mg, W, Mo, Ti o Zr, preferentemente al menos uno de Al, Ti y W.

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

ES 2 971 810 T3

En una realización de la presente invención TM corresponde a la fórmula general (I a) y x estando en el intervalo de 0,025 a 0,2, preferentemente de cero a 0,1 y aún más preferentemente de 0,01 a 0,05.

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

El material de partida suele estar exento de carbono conductor, lo que significa que el contenido de carbono conductor del material de partida es inferior al 1% en peso, referido a dicho material de partida, preferentemente del 0,001 al 1,0% en peso.

10 En la etapa (a), dicho material de partida se trata con un medio acuoso con un valor de pH en el intervalo de 5 a 14, más preferentemente de 7 a 12,5 y aún más preferentemente de 8 a 12,5. El valor del pH se mide al principio de la etapa (a). Se observa que en el transcurso de la etapa (a), el valor del pH aumenta hasta al menos 10.

Es preferente que la dureza del agua del medio acuoso y en particular del agua usada en la etapa (a) se elimine al menos parcialmente, especialmente el calcio. Es preferente usar agua desalinizada.

15 En una realización alternativa de la etapa (a), el medio acuoso utilizado en la etapa (a) puede contener amoníaco o al menos una sal de metal de transición, por ejemplo una sal de níquel o una sal de cobalto. Dichas sales de metales de transición llevan preferentemente contraiones que no son perjudiciales para un material activo de electrodo. El sulfato y el nitrato son factibles. No es preferente el cloruro.

20 En una realización de la etapa (a), el medio acuoso utilizado en la etapa (a) contiene del 0,001 al 10 % en peso de un óxido o hidróxido u oxihidróxido de Al, Mo, W, Ti o Zr. En otra realización de la etapa (a), el medio acuoso utilizado en la etapa (a) no contiene cantidades mensurables de óxidos, hidróxidos u oxihidróxidos de Al, Mo, W, Ti o Zr.

En una realización de la presente invención, la etapa (a) se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 5 a 65 °C, es preferente de 10 a 35 °C.

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

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

En una realización de la presente invención, la relación de volumen del material de partida y el medio acuoso total en la etapa (a) está en el intervalo de 2:1 a 1:5, preferentemente de 2:1 a 1:2.

35 La etapa (a) puede mejorarse mediante operaciones de mezclado, por ejemplo agitación o, en particular, agitación o cizallamiento, véase más adelante.

En una realización de la presente invención, la etapa (a) tiene una duración en el intervalo de 1 minuto a 30 minutos, preferentemente de 1 minutos a menos de 5 minutos. Una duración de 5 minutos o más es posible en las realizaciones en las que las etapas (a) y (b) se llevan a cabo de forma superpuesta o simultánea.

40 A más tardar 3 minutos después del inicio de la etapa (a), se inicia la etapa (b). La etapa b) comprende la eliminación de dicho medio acuoso de $Li_{1+x}TM_{1-x}O_2$ tratado mediante una separación sólido-líquido, por ejemplo por decantación o preferentemente por filtración.

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

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

En una realización preferente, la etapa (a) se realiza en un dispositivo de filtrado, por ejemplo un dispositivo de filtrado agitado que permite la agitación de la suspensión en el filtro o de la torta de filtrado. Al comenzar la filtración, por ejemplo filtración por presión o filtración por succión, simultáneamente con el comienzo de la etapa (a), se inicia la etapa (b).

5 En una realización de la presente invención, la etapa (b) tiene una duración en el intervalo de 1 minuto a 27 minutos.

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

Es preferente realizar las etapas (a) y (b) a la misma temperatura.

Es preferente realizar las etapas (a) y (b) a la misma presión, o aumentar la presión al iniciar la etapa (b).

10 En una realización de la presente invención, los medios de filtrado para la etapa (b) se pueden seleccionar de cerámica, vidrio sinterizado, metales sinterizados, películas de polímeros orgánicos, telas no tejidas, y tejidos.

En una realización de la presente invención, las etapas (a) y (b) se llevan a cabo bajo una atmósfera con contenido reducido de CO₂, por ejemplo, un contenido de dióxido de carbono en el intervalo de 0,01 a 500 ppm en peso, preferentemente de 0,1 a 50 ppm en peso. El contenido de CO₂ se puede determinar, por ejemplo, por medio de procedimientos ópticos que utilicen luz infrarroja. Es aún más preferente llevar a cabo las etapas (a) y (b) bajo una atmósfera con un contenido de dióxido de carbono por debajo del límite de detección, por ejemplo, con procedimientos ópticos basados en luz infrarroja.

En una realización de la presente invención, el procedimiento de la invención comprende una etapa subsecuente (c): (c) tratamiento térmico del material tratado de acuerdo con las medidas (a) y (b) a una temperatura comprendida entre 350 y 900°C, preferentemente entre 550 y 750°C.

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

La temperatura de 350 a 900 °C corresponde a la temperatura máxima de la etapa (c).

Es posible someter el material obtenido de la etapa (b) directamente a la etapa (c). Sin embargo, es preferente aumentar la temperatura gradualmente, o en rampa, o secar el material obtenido tras la etapa (b) primero a una temperatura en el intervalo de 100 y 250 °C antes de someterlo a la etapa (c). Dicho aumento escalonado o rampa se puede llevar a cabo a presión normal o reducida, por ejemplo, de 0,1 a 50 kPa.

25 La etapa (c), a su temperatura máxima, se puede llevar a cabo a presión normal.

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

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

En una realización de la presente invención, la etapa (c) se lleva a cabo bajo una atmósfera con contenido reducido de CO₂, por ejemplo, un contenido de dióxido de carbono en el intervalo de 0,01 a 500 ppm en peso, preferentemente de 0,1 a 50 ppm en peso. El contenido de CO₂ se puede determinar, por ejemplo, por medio de procedimientos ópticos que utilicen luz infrarroja. Es aún más preferente llevar a cabo la etapa (c) bajo una atmósfera con un contenido de dióxido de carbono por debajo del límite de detección, por ejemplo, con procedimientos ópticos basados en luz infrarroja.

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

En una realización de la presente invención, el contenido de litio de un material activo de electrodos se reduce del 1 al 5% en peso, preferentemente del 2 al 4%. Dicha reducción afecta principalmente al llamado litio residual.

45 Llevando a cabo el procedimiento de la invención, se obtienen materiales activos de electrodos con excelentes propiedades electroquímicas. Sin intenciones de suscribir a ninguna teoría, se supone que el breve tiempo de interacción del medio acuoso con el material activo de electrodos conduce a la prevención de los efectos perjudiciales del agua.

Dichos materiales activos de electrodos que pueden obtenerse de acuerdo con el procedimiento de la invención se describen con más detalle a continuación. Los materiales activos de electrodos obtenidos de acuerdo con el procedimiento de la invención tienen la fórmula general $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$, en la que TM contiene una combinación de Ni y al menos un metal de transición seleccionado entre Co y Mn, y, opcionalmente, al menos un metal seleccionado

entre Al, Ba y Mg, y, opcionalmente, uno o más metales de transición distintos de Ni, Co y Mn, en la que al menos el 75 % molar de TM es Ni, y x1 se encuentra en el intervalo de -0,01 a 0,1, y tienen una superficie específica (BET) comprendida entre 0,6 y 0,8m²/g.

5 La superficie específica (BET) puede determinarse por absorción de nitrógeno, por ejemplo de acuerdo con la norma DIN 66131.

Tales materiales activos de electrodos tienen un contenido residual de litio, expresado como hidróxido de litio residual (LiOH) y carbonato de litio residual (Li₂CO₃), en el intervalo de 0,05 a 0,30 % en peso de LiOH y de 0,05 a 0,30 % en peso de Li₂CO₃, determinado por valoración.

10 En una realización de la presente invención, el material activo de electrodos de la invención fabricado de acuerdo con la presente invención tiene un diámetro promedio de partícula (D50) en el intervalo de 3 a 20 µm, preferentemente de 5 a 16 µm. El diámetro promedio de partícula se puede determinar, por ejemplo, por medio de dispersión de luz o difracción LASER o espectroscopia electroacústica. Las partículas suelen estar compuestas por aglomerados de partículas primarias, y el diámetro de partícula anterior se refiere al diámetro de partícula secundaria.

15 Tales materiales activos de electrodos son muy adecuados para cátodos en baterías de iones de litio. Presentan una baja acumulación de resistencia en caso de ciclos repetidos, por ejemplo 500 o más ciclos.

Se desvelan además electrodos que comprenden al menos un material activo de electrodos fabricado de acuerdo con la presente invención. Son especialmente útiles para las baterías de iones de litio. Las baterías de iones de litio que comprenden al menos un electrodo fabricado de acuerdo con la presente invención presentan un buen comportamiento de descarga.

20 Los cátodos pueden comprender otros componentes. Pueden comprender un colector de corriente, tal como, pero no limitado a, una lámina de aluminio. Pueden comprender además carbono conductor y un aglutinante.

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

30 En adelante en la presente memoria, se entiende por poliacrilonitrilo no sólo los homopolímeros de poliacrilonitrilo, sino también los copolímeros de acrilonitrilo con 1,3-butadieno o estireno. Se da preferencia a los homopolímeros de poliacrilonitrilo.

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

40 En adelante en la presente memoria, se entiende por polipropileno no sólo el homopolipropileno, sino también los copolímeros de propileno que comprenden al menos 50% en moles de propileno copolimerizado y hasta 50% en moles de al menos otro comonómero, por ejemplo etileno y α-olefinas tales como butileno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno, 1-dodeceno y 1-penteno. El polipropileno es preferentemente isotáctico o esencialmente isotáctico.

45 En adelante en la presente memoria, se entiende por poliestireno no sólo los homopolímeros de estireno, sino también los copolímeros con acrilonitrilo, 1,3-butadieno, ácido (met)acrílico, ésteres alquílicos C1-C10 del ácido (met)acrílico, divinilbenceno, especialmente 1,3-divinilbenceno, 1,2-difeniletileno y α-metilestireno.

Otro aglutinante preferente es polibutadieno.

Otros aglutinantes adecuados se seleccionan entre óxido de polietileno (PEO), celulosa, carboximetilcelulosa, poliimididas y alcohol polivinílico.

50 Los aglutinantes pueden seleccionarse de entre aquellos (co)polímeros que tienen un peso molecular promedio M_w en el intervalo de 50.000 a 1.000.000 g/mol, preferentemente a 500.000 g/mol.

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

En una realización particularmente preferente de la presente invención, el aglutinante se selecciona a partir de (co)polímeros halogenados, especialmente a partir de (co)polímeros fluorados. Por (co)polímeros halogenados o fluorados se entienden aquellos (co)polímeros que comprenden al menos un (co)monómero (co)polimerizado que tiene al menos un átomo de halógeno o al menos un átomo de flúor por molécula, más preferentemente al menos dos átomos de halógeno o al menos dos átomos de flúor por molécula. Ejemplos: cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, politetrafluoroetileno, fluoruro de polivinilideno (PVdF), copolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno-hexafluoropropileno (PVdF-HFP), copolímeros de fluoruro de vinilideno-tetrafluoroetileno, copolímeros de perfluoroalquil vinil éter, copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno, copolímeros de fluoruro de vinilideno-clorotrifluoroetileno y copolímeros de etileno-clorofluoroetileno.

Los aglutinantes adecuados son especialmente el alcohol polivinílico y los (co)polímeros halogenados, por ejemplo el cloruro de polivinilo o el cloruro de polivinilideno, especialmente los (co)polímeros fluorados tales como el fluoruro de polivinilo y especialmente el fluoruro de polivinilideno y el politetrafluoroetileno.

Los cátodos que comprenden un material activo de electrodos fabricado de acuerdo con la presente invención pueden comprender de 1 a 15% en peso de aglutinantes, referido al material activo de electrodos. En otras realizaciones, los cátodos de la invención pueden comprender de 0,1 a menos de 1% en peso de aglutinantes.

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

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

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

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

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

Los ejemplos de polímeros adecuados son, en particular, los polialquilenglicoles, preferentemente los polialquilenglicoles C1-C4 y, en particular, los polietilenglicoles. Los polietilenglicoles pueden comprender en la presente memoria hasta un 20% en moles de uno o más C1-C4-alkilenglicoles. Los polialquilenglicoles son preferentemente polialquilenglicoles con dos tapas finales de metilo o etilo.

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

El peso molecular M_w de los polialquilenglicoles adecuados y, en particular, de los polietilenglicoles adecuados puede ser de hasta 5000000 g/mol, preferentemente de hasta 2000000 g/mol.

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

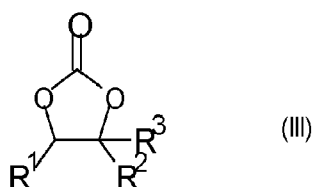
Los ejemplos de éteres cíclicos adecuados son el tetrahidrofurano y el 1,4-dioxano.

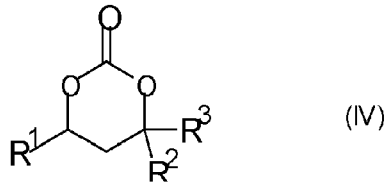
Los ejemplos de acetales acíclicos adecuados son, por ejemplo, el dimetoximetano, el dietoximetano, el 1,1-dimetoxietano y el 1,1-dietoxietano.

Los ejemplos de acetales cíclicos adecuados son el 1,3-dioxano y en particular el 1,3-dioxolano.

Los ejemplos de carbonatos orgánicos acíclicos adecuados son el carbonato de dimetilo, el carbonato de etilo y el carbonato de dietilo.

Los ejemplos de carbonatos orgánicos cíclicos adecuados son los compuestos de las fórmulas generales (III) y (IV)



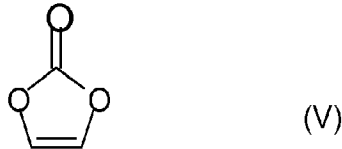


5 en las que R¹, R² y R³ pueden ser idénticos o diferentes y se seleccionan entre hidrógeno y alquilo C1-C4, por ejemplo metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo y terc-butilo, siendo R² y R³ preferentemente no ambos terc-butilo.

En realizaciones particularmente preferentes, R1 es metilo y R² y R³ son cada uno hidrógeno, o R¹, R² y R³ son cada uno hidrógeno.

Otro carbonato orgánico cíclico preferente es el carbonato de vinileno, fórmula (V).

10



15

El disolvente o los disolventes se usan preferentemente en estado exento de agua, es decir, con un contenido de agua en el intervalo de 1 ppm y 0,1% en peso, que se puede determinar, por ejemplo, por medio de valoración de Karl-Fischer.

20

El electrolito (C) además comprende al menos una sal electrolítica. Las sales electrolíticas adecuadas son, en particular, las sales de litio. Los ejemplos de sales de litio adecuadas son LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiC(C_nF_{2n+1}SO₂)₃ imidas de litio tal como LiN(C_nF_{2n+1}SO₂)₂ en la que n es un número entero en el intervalo de 1 y 20, LiN(SO₂F)₂, Li₂SiF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄ y sales de fórmula general (C_nF_{2n+1}SO₂)_tYLi, en la que m se define de la siguiente manera:

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

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

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

25

Las sales electrolíticas preferentes se seleccionan entre LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(CF₃SO₂)₂, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, dándose preferencia particular a LiPF₆ y LiN(CF₃SO₂)₂.

Las baterías pueden comprender uno o más separadores mediante los cuales los electrodos se separan mecánicamente. Los separadores adecuados son películas poliméricas, en particular películas poliméricas porosas, que no reaccionan con el litio metálico. Los materiales especialmente adecuados para los separadores son las poliolefinas, en particular el polietileno poroso filmógeno y el polipropileno poroso filmógeno.

30

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

35

Los separadores se pueden seleccionar entre no tejidos de PET rellenos de partículas inorgánicas. Dichos separadores pueden tener una porosidad comprendida en el intervalo de 40 a 55%. Los diámetros de poro adecuados se encuentran, por ejemplo, en el intervalo de 80 a 750 nm.

Las baterías además pueden comprender una carcasa que puede tener cualquier forma, por ejemplo cuboidal o la forma de un disco cilíndrico o un bote cilíndrico. En una variante, se usa como alojamiento una lámina metálica configurada como bolsa.

40

Las baterías que contienen un material activo de electrodos fabricado de acuerdo con la invención presentan un buen comportamiento de descarga, por ejemplo a bajas temperaturas (cero °C o menos, por ejemplo hasta -10 °C o incluso menos), un muy buen comportamiento de descarga y de ciclado, en particular a altas temperaturas (45 °C o más, por ejemplo hasta 60 °C) en particular con respecto a la pérdida de capacidad, y un buen comportamiento de seguridad a

ES 2 971 810 T3

altas temperaturas tales como 60 °C o más. Preferentemente, también se mejoran la estabilidad del ciclo y el comportamiento de la capacidad de tasa C, o son al menos idénticos aunque el contenido de Li sea menor.

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

10 La presente invención desvela además el uso de tales baterías en aparatos, en particular en aparatos móviles. Los ejemplos de aparatos móviles son los vehículos, por ejemplo automóviles, bicicletas, aviones o vehículos acuáticos tales como barcos o botes. Otros ejemplos de aparatos móviles son los que se mueven manualmente, por ejemplo ordenadores, especialmente portátiles, teléfonos o herramientas manuales eléctricas, por ejemplo en el sector de la construcción, especialmente taladros, destornilladores a batería o grapadoras a batería.

15 La invención se ilustra además con ejemplos de trabajo.

Observaciones generales: Los residuos de LiOH y Li_2CO_3 pueden determinarse de la siguiente manera. se mezcla 1 g de material activo de electrodos con 40 ml de agua desionizada en un vaso de precipitados y se agita durante 20 minutos. A continuación, se separa la fase acuosa del sólido utilizando un filtro de jeringa y se añade a un vaso de precipitados de 100 ml. se añaden 15ml de agua desionizada y la solución obtenida se valora con una solución acuosa 0,1 M de ácido clorhídrico. Las cantidades de LiOH y Li_2CO_3 en % en peso [$w(\text{LiOH})$ y $w(\text{Li}_2\text{CO}_3)$] se calculan mediante las siguientes ecuaciones.

$$w_{\text{LiOH}} = ((V_{EP1} - (V_{EP2} - V_{EP1})) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot t_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{LiOH}} \cdot 100) / (m_{\text{muestra}} \cdot 1000)$$

con

25 V_{EP1} y V_{EP2} : volumen en el punto de inflexión/punto de equivalencia en ml

C_{HCl} : concentración de la solución estándar en mol/l

t_{HCl} : título de la solución estándar

M_{LiOH} : masa molar del LiOH (23,95 g/mol) en g/mol

m_{muestra} : masa de la muestra en g (generada por el nuevo pesaje)

30 100: factor de conversión para obtener el resultado en g/100g

1000: factor de conversión para obtener el peso de la muestra en mg

y

$$w_{\text{Li}_2\text{CO}_3} = ((V_{EP2} - V_{EP1}) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot t_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{Li}_2\text{CO}_3} \cdot 100) / (m_{\text{muestra}} \cdot 1000)$$

35 con

V_{EP1} y V_{EP2} : volumen en el punto de inflexión/punto de equivalencia en ml

C_{HCl} : concentración de la solución estándar en mol/l

t_{HCl} : título de la solución estándar

$M_{\text{Li}_2\text{CO}_3}$: masa molar de Li_2CO_3 (73,89 g/mol) en g/mol

40 m_{muestra} : masa de la muestra en g (generada por el nuevo pesaje)

100: factor de conversión para obtener el resultado en g/100g

1000: factor de conversión para obtener el peso de la muestra en mg

I. Fabricación de un material activo catódico

1.1 Fabricación de un precursor

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

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

I.2 Material activo catódico litificado (CAM)

El precursor de oxihidróxido de metal de transición (TM) mixto obtenido como se ha descrito anteriormente (composición de metal de transición Ni_{0,85}Co_{0,1}Mn_{0,05}) se mezcló con Al₂O₃ para obtener una concentración de 0,3% molar de Al con respecto a Ni+Co+Mn+Al, y con LiOH monohidratado para obtener una relación molar Li/(TM+Al) de 1,06. La mezcla resultante se calentó a 760 °C y se mantuvo durante 10 horas en un flujo forzado de una mezcla de 60% de oxígeno y 40% de nitrógeno (en volumen). Una vez enfriado a temperatura ambiente, el polvo se desaglomeró y se tamizó a través de una malla de 32 µm para obtener un material de base CAM.1 dopado con Al.

II. Tratamiento de CAM.1 con agua

II.1 Tratamiento de CAM.1 de acuerdo con la presente invención

25 Se añadió CAM.1 al agua desmineralizada a temperatura ambiente en una proporción en peso de 1,33 (CAM.1 : agua). Tras agitar durante 3 minutos la suspensión resultante, el líquido se eliminó inmediatamente por filtración a través de un embudo Büchner. La torta de filtración así obtenida se secó a 40°C en vacío con bomba de membrana durante toda la noche, seguida de una segunda etapa de secado a 200°C durante 14 horas también en vacío con bomba de membrana. Se obtuvo CAM.1-W. El valor de pH del filtrado fue de 12,46.

30 Se obtienen resultados aún mejores si el tratamiento del agua se realiza en un embudo Büchner durante tres minutos y, a continuación, se inicia la filtración.

Se obtienen resultados aún mejores si el tratamiento del agua se realiza en un embudo Büchner durante tres minutos, y la filtración se inicia simultáneamente al tratamiento del agua, es decir, la adición de agua y la eliminación de dicho medio acuoso se inician simultáneamente.

II.2 Tratamiento comparativo

35 Se repitió el Ejemplo II.1 pero la agitación duró 35 minutos antes de comenzar la filtración. Se obtuvo C-CAM.1-W. El valor de pH del filtrado fue de 12,50.

Tabla 1: Valores residuales de Li obtenidos por valoración y rendimiento electroquímico de los Ejemplos II.1 y II.2 1

Muestra	LiOH (% en peso)	Li ₂ CO ₃ (% en peso)	0.1C capacidad de descarga [mAh/g]	Resistencia (Ω·cm ²)
CAM.1-W	0,0753	0,2778	186,6	166,0
C-CAM.1-W	0,0743	0,3252	183,4	199,1

40 La determinación de LiOH y Li₂CO₃ residuales se ha llevado a cabo como se ha descrito anteriormente.

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en medias celdas tipo moneda de acuerdo con el siguiente procedimiento para obtener una capacidad de descarga de 0,1C y una resistencia como se muestra en la Tabla 1.

Para producir un cátodo, se mezclaron los siguientes ingredientes agitándolos entre sí hasta obtener una pasta sin grumos:

ES 2 971 810 T3

5 Material activo de electrodos, una solución al 10% de solución de difluoruro de polivinilideno ("PVdF"), disponible comercialmente como Kynar HSV 900 del Grupo Arkema, disuelta en N-etilpirrolidona (NEP), negro de carbón, con una superficie BET de 62m²/g, disponible comercialmente como "Super C 65" de Imerys, grafito, disponible comercialmente como "SFG6L" de Imerys y NEP adicional para obtener un contenido sólido del 62% y una relación de material activo de electrodos: carbón : grafito : PVdF de 93:1,5:2,5,3 en peso.

10 Los cátodos se prepararon de la siguiente manera: Sobre una lámina de aluminio de 20 µm de espesor, se aplicó la pasta anterior con una rasqueta seguida de secado y calandrado para obtener aproximadamente una carga de 10,3mg/cm² y una densidad de 3,47g/cm³. Se perforaron cátodos en forma de disco a partir de la lámina. A continuación, se pesaron los discos catódicos, se secaron durante 16 horas en una estufa de vacío a 105°C y se introdujeron en una guantera de argón sin exponerlos al aire ambiente. A continuación, se construyeron las celdas con los cátodos.

Las pruebas electroquímicas se realizaron en celdas tipo moneda. El electrolito utilizado fue una solución 1 M de LiPF₆ en carbonato de dimetilo / carbonato de etileno (relación en peso 1:1).

Ánodo: litio, separado del cátodo por un separador de fibra de vidrio.

15 Las celdas tipo moneda se cargan y descargan en un intervalo de voltaje de 3,0 a 4,3V. Después de dos ciclos a una tasa C de 0,1C para carga y descarga y cinco ciclos a 0,5C para carga y 0,2C para descarga, la capacidad de descarga de 0,1 C de acuerdo con la Tabla 1 se obtiene mediante una carga de 0,5C y una descarga de 0,1C en el 8° ciclo.

A partir del 9° ciclo se realizan los siguientes ciclos de carga/descarga hasta alcanzar el 19° ciclo: 0,5C/0,2C, 0,5C/0,5C, 0,5C/1C, 0,5C/2C, 0,5C/3C, 0,5C/5C, 0,5C/7C, 0,5C/10C, 0,5C/0,5C y 0,5C/0,2C.

20 En el 19° ciclo, la celda se carga a 0,5C y se descarga a 0,2C durante 30 segundos. A continuación, se aplica un impulso de descarga de 2C durante 10 segundos. A partir de la caída de tensión observada durante este impulso ($E(0s)-E(10s)$) se calcula la resistencia de acuerdo con la Tabla 1 (R) de acuerdo con la siguiente fórmula.

$$R = (E(0s) - E(10s)) / I(10s) \cdot \text{área de electrodo}$$

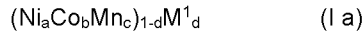
siendo $I(10s)$ la corriente durante el impulso 2C que dura 10 segundos.

25 La reducción de la capacidad y el aumento de la resistencia que se encuentra por este procedimiento para el tratamiento comparativo en comparación con el tratamiento de la invención refleja un daño más pronunciado del material del cátodo causado por el tratamiento comparativo.

Si se realiza a mayor escala, el Ejemplo II.1 puede realizarse en un filtro de succión con agitador.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para modificar un material activo de electrodos de acuerdo con la fórmula general $Li_{1+x}TM_{1-x}O_2$, en el que TM es una combinación de metales de acuerdo con la fórmula general (I a) o (I b)



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

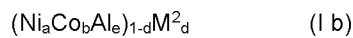
a estando en el intervalo de 0,75 a 0,95,

b estando en el intervalo de 0,025 a 0,2,

c estando en el intervalo de 0,025 a 0,2,

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

10 M^1 es al menos uno de Ba, Mg, Al, W, Mo, Ti o Zr, y x está entre -0,05 y +0,2, y



con $a + b + c = 1$ y

a estando en el intervalo de 0,75 a 0,95,

15 b estando en el intervalo de 0,025 a 0,2,

e estando en el intervalo de 0,025 a 0,2,

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

M^2 es al menos uno de W, Mo, Ti o Zr,

comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

20 (a) tratar dicho $Li_{1+x}TM_{1-x}O_2$ con un medio acuoso con un valor de pH en el intervalo de al menos 5 a hasta 14,

(b) eliminar dicho medio acuoso de $Li_{1+x}TM_{1-x}O_2$ tratado mediante una separación sólido-líquido,

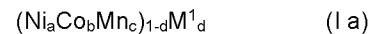
en el que las etapas (a) y (b) se inician simultáneamente.

25 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que las medidas (a) y (b) se realizan en un dispositivo de filtrado con agitador o en una centrifugadora.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la medida (b) se realiza utilizando un filtro de presión o un filtro de succión con agitador.

4. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el medio acuoso de acuerdo con la etapa (a) contiene del 0,001 al 10 % en peso de un óxido o hidróxido u oxihidróxido de Al, Mo, W, Ti o Zr.

30 5. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que TM es una combinación de metales de acuerdo con la fórmula general (I a)



con $a + b + c = 1$ y

a estando en el intervalo de 0,75 a 0,95,

35 b estando en el intervalo de 0,025 a 0,2,

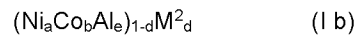
c estando en el intervalo de 0,025 a 0,2,

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

M^1 es al menos uno de Al, W, Mo, Ti o Zr.

40 6. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que TM es una combinación de metales de acuerdo con la fórmula general (I b)

ES 2 971 810 T3



con $a + b + c = 1$ y

- 5 a estando en el intervalo de 0,75 a 0,95,
 b estando en el intervalo de 0,025 a 0,2,
 e estando en el intervalo de 0,025 a 0,2,
 d estando en el intervalo de cero a 0,1,

M^2 es al menos uno de W, Mo, Ti o Zr.

- 10 7. Procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho procedimiento comprende una etapa posterior (c) de tratamiento térmico del material tratado de acuerdo con las medidas (a) y (b) a una temperatura en el intervalo entre 350 y 900°C.