

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 714 081**

51 Int. Cl.:

H01M 10/54 (2006.01)

C22B 7/00 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2014** **E 14177082 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018** **EP 2975686**

54 Título: **Método de reciclado**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.05.2019

73 Titular/es:

LARS WALCH GMBH & CO. KG (100.0%)
Raiffeisenstrasse 24
91460 Baudenbach, DE

72 Inventor/es:

WALCH, MATTHIAS y
WALCH, KEVIN

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 714 081 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método de reciclado

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a un método de reciclado del material del cátodo de una batería de ion de litio. Adicionalmente, la presente invención se refiere a un material reciclado del cátodo de una batería de ion de litio obtenible u obtenido mediante el método según la presente invención. Finalmente, la presente invención se refiere al uso del material reciclado del cátodo de la presente invención para la fabricación de una batería de ion de litio.

Antecedentes de la invención

Las baterías de ion de litio son conocidas. Las baterías de ion de litio son baterías recargables en las que los iones de litio se mueven desde el electrodo negativo hacia el electrodo positivo (cátodo) durante la descarga, y en la dirección inversa cuando se cargan. Los principales componentes funcionales de las baterías de ion de litio son un ánodo, un cátodo, un electrolito y un separador.

Las baterías de ion de litio usan un compuesto de litio intercalado como material del cátodo. El electrodo del cátodo (positivo) contiene habitualmente un material del cátodo y un aglutinante, que están recubiertos con una lámina de metal tal como una lámina de aluminio. El material del cátodo es generalmente uno de los siguientes materiales: un óxido estratificado tal como óxido de litio y cobalto o níquel, óxido de manganeso, un polianión tal como fosfato de hierro y litio, o una espinela tal como óxido de litio y manganeso.

Durante la producción del material del cátodo para una batería de ion de litio, se generan cátodos de desecho en forma de un cátodo que comprende una lámina de metal recubierta con el material del cátodo. Además, durante el reciclado de las baterías de ion de litio, los cátodos pueden ser recuperados en forma de un cátodo que comprende una lámina de metal recubierta con el material del cátodo.

El material del cátodo representa un valor comercial significativo. Dadas las tremendas cantidades de cátodos de desecho generadas, junto con el creciente uso de las baterías de ion de litio, el reciclado del material del cátodo es muy deseable.

Sin embargo, el reciclado del material del cátodo de un cátodo en el que el material del cátodo está recubierto sobre una lámina de metal es problemático, dado que el material reciclado del cátodo muestra unas propiedades de conductividad eléctrica deterioradas, como puede determinarse mediante una ciclo voltametría. Por lo tanto, los materiales del cátodo obtenidos a partir de los procesos de reciclado convencionales proporcionan unas baterías de ion de litio que tienen un rendimiento reducido debido al material reciclado del cátodo.

Además, el proceso de reciclado puede generar un polvo de material del cátodo que contiene un metal pesado que es problemático por razones toxicológicas.

Además, dadas las tremendas cantidades de cátodos de desecho generadas junto con el creciente uso de las baterías de ion de litio, cualquier proceso de reciclado debe ser muy eficaz y capaz de procesar grandes cantidades de material.

El documento WO2013023640 desvela un método para la recuperación del material activo de una celda galvánica que comprende un material activo, un portador para dicho material activo y un aglutinante para la unión del material activo y el portador. Según el método, las celdas son desmenuzadas bajo un gas inerte o a vacío, de forma que al menos se producen también fragmentos sólidos de las celdas. Posteriormente, los fragmentos sólidos de las celdas se calientan a una temperatura de descomposición para descomponer o evaporar el aglutinante bajo un gas inerte o a vacío, de forma que se produzcan fragmentos de celdas tratados térmicamente, y la clasificación de estos fragmentos de celdas tratados térmicamente.

El documento CN202585684 desvela un dispositivo para la separación de un material del ánodo de la lámina de aluminio de una placa positiva de una batería de litio. El dispositivo comprende una pluralidad de unidades de recuperación, en el que cada unidad de recuperación comprende una trituradora de tipo cizalla y un cedazo vibrador que está dispuesto por debajo del puerto de descarga de la trituradora de tipo cizalla. El puerto de descarga de un objeto que está en el cedazo vibrador de la unidad de recuperación previa está conectado con el puerto de suministro de la trituradora de tipo cizalla de la siguiente unidad de recuperación, de forma que la pluralidad de unidades de recuperación está conectada en secuencia. El dispositivo separa eficazmente el material del ánodo de la lámina de aluminio a través de un método físico.

Sin embargo, el proceso del documento CN202585684 requiere tres trituradoras de tipo cizalla y tres cedazos vibradores, lo que representa una inversión de capital significativa. Además, el proceso del documento CN202585684 requiere que el flujo de material esté estrechamente controlado con objeto de mantener un

rendimiento de tamizado global eficaz. Adicionalmente, la colocación de un cedazo vibrador por debajo de un puerto de descarga de la trituradora de tipo cizalla da lugar a problemas de salud ya que el proceso genera grandes cantidades de polvo tóxico Finalmente, el índice de recuperación del material del ánodo de aproximadamente el 98 % en tres etapas es susceptible de mejorar.

5

Sumario de la invención

Un problema de la presente invención es proporcionar un método de reciclado del material del cátodo de una batería de ion de litio que proporciona el material reciclado del cátodo a partir del cual puede prepararse un cátodo reciclado para una batería de ion de litio sin ninguna etapa adicional de purificación química o física, electrodo que tiene unas propiedades muy similares o idénticas a un cátodo preparado a partir de materiales de partida recientes, mediante el cual el proceso es muy eficaz, de forma que se pueden procesar grandes cantidades del material, y mediante el cual el proceso no da lugar a problemas de salud debido al desarrollo de polvo tóxico.

10

Además, un problema de la presente invención es proporcionar el material reciclado del cátodo de una batería de ion de litio que puede usarse sin ninguna modificación adicional en la preparación de un cátodo de una batería de ion de litio, cátodo que tiene unas propiedades muy similares o idénticas a un cátodo preparado a partir de materiales de partida recientes. Finalmente, el problema de la presente invención es proporcionar un uso del material reciclado del cátodo de una batería de ion de litio para la fabricación de una batería de ion de litio. Según un primer aspecto, la presente invención proporciona un método de reciclado del material del cátodo de una batería de ion de litio, según la reivindicación 1

15

20

Según un tercer aspecto, la presente invención proporciona el uso del material reciclado del cátodo según el segundo aspecto para la fabricación de una batería de ion de litio.

25

La presente invención se basa en el reconocimiento de que los métodos de reciclado convencionales del material de cátodo de una batería de ion de litio, que emplean una etapa de tratamiento térmico o etapas de tratamiento químico en húmedo, cambian significativamente las propiedades del material del cátodo, de forma que el material reciclado del cátodo muestra unas propiedades de conductividad eléctrica deterioradas, como puede determinarse mediante una ciclovoltametría.

30

Adicionalmente, la presente invención se basa en el reconocimiento de que no es necesaria la eliminación del aglutinante para mantener las propiedades de conductividad eléctrica del material reciclado del cátodo, de forma que las propiedades de conductividad eléctrica del material reciclado del cátodo pueden ser mantenidas a un elevado nivel a pesar de la presencia del aglutinante en el material reciclado del cátodo.

35

Además, la presente invención se basa en el reconocimiento de que es posible la separación del material del cátodo de la lámina de metal, tal como una lámina de aluminio, en una única etapa con un rendimiento de al menos el 99 % mediante el tratamiento mecánico del cátodo en una amoladora de impacto, mediante lo cual puede obtenerse un cátodo particulado, que comprende partículas de la lámina de metal y partículas del material del cátodo, partículas que tienen unos tamaños de partícula promedio significativamente diferentes, de forma que las partículas de la lámina de metal pueden ser separadas eficazmente de las partículas del material del cátodo mediante un tamizado.

40

Finalmente, la presente invención se basa en el reconocimiento de que puede usarse el filtrado del material particulado del cátodo en un colector de polvo para aumentar la eficacia de la separación de las partículas del material del cátodo del material particulado del cátodo, aumentando al mismo tiempo la seguridad del proceso mediante la reducción del problema de generación de polvo.

45

Breve descripción de las figuras

50

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de una realización del método de la presente invención.

La Figura 2 muestra, en una vista en sección diagramática, un equipo para llevar a cabo el método de la presente invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

55

La presente invención proporciona un método de reciclado del material de cátodo de una batería de ion de litio. El método de la presente invención proporciona partículas del material del cátodo en forma de material reciclado del cátodo, que puede usarse como tal para la preparación de un cátodo de una batería de ion de litio. El cátodo de una batería de ion de litio preparado mediante el uso del material reciclado del cátodo se caracteriza por unas propiedades de conductividad eléctrica, como puede determinarse mediante una ciclovoltametría, que son muy similares o idénticas a las propiedades de conductividad eléctrica del cátodo de una batería de ion de litio preparado mediante el uso de un material de cátodo reciente. El proceso puede proporcionar un rendimiento de más del 99 % en una única etapa de molienda, filtrado y tamizado. Preferiblemente, el proceso proporciona un rendimiento de más del 99,5 % en una única etapa de molienda, filtrado y tamizado.

60

65

El método de la presente invención comprende una etapa de proporcionar un cátodo de una batería de ion de litio, que comprende una lámina de metal recubierta con el material del cátodo. El cátodo representa el desecho de producción de la producción de un cátodo de una batería de ion de litio. Según una realización preferida, el metal de la lámina de metal comprende aluminio. Preferiblemente, el material del cátodo comprende LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ y/o LiFePO_4 . El material del cátodo comprende adicionalmente un aglutinante.

Adicionalmente, el método de la presente invención comprende una etapa de molienda del cátodo en una amoladora de impacto para proporcionar un cátodo particulado que comprende partículas de la lámina de metal que tienen un tamaño de partícula promedio de al menos 200 μm y partículas del material del cátodo que tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 200 μm .

Según una realización preferida, la amoladora de impacto es un molino de martillos para triturar el material agregado del cátodo de una batería de ion de litio en trozos más pequeños. Un molino de martillos comprende un alojamiento que puede tener forma de tambor, que contiene un eje o un tambor rotatorio vertical u horizontal en el que están montados los martillos. Los martillos son libres para balancearse en los extremos de la cruz, o están fijados en el rotor central. El rotor se hace girar a la máxima velocidad en el interior del alojamiento mientras se suministra el material en una tolva de suministro. El material es impactado por las barras de los martillos, y es así triturado y expelido a través de las pantallas del tambor de un tamaño seleccionado. Según la presente invención, mediante el uso de una amoladora de impacto, se pueden aumentar las diferencias en el tamaño de partícula entre las partículas de la lámina de metal y las partículas del material del cátodo, de forma que la separación mediante un tamizado es más eficaz.

Adicionalmente, el método de la presente invención comprende una etapa de filtrado del cátodo particulado desde la amoladora de impacto en un colector de polvo. Un sistema colector de polvo comprende preferentemente un soplador, un filtro de polvo y un receptáculo para el polvo. También se puede proporcionar un sistema limpiador del filtro. Un colector de polvo preferido es un filtro de manga que usa largas bolsas cilíndricas (o tubos) hechos de una tela tejida o de fieltro como medio de filtro. El aire cargado de polvo de la amoladora de impacto entra en el filtro de manga mediante el uso de un soplador y es dirigido hacia el compartimento del filtro de manga. El gas es extraído a través de las bolsas, bien en el interior o bien en el exterior, y una capa de polvo se acumula en la superficie del medio de filtro hasta que ya no puede moverse más aire a través de él. Cuando se produce una caída suficiente en la presión, comienza la recolección del cátodo particulado. La recolección puede tener lugar mientras el filtro de manga está conectado (filtrado) o cuando está desconectado (en aislamiento).

Finalmente, el método de la presente invención comprende una etapa de separación de las partículas del material del cátodo del cátodo particulado para proporcionar el material reciclado del cátodo. Preferiblemente, las partículas del material del cátodo se separan mediante un tamizado. Para este propósito, las partículas del material del cátodo son suministradas a un primer tamiz para la eliminación de las partículas que tienen un tamaño de partícula de al menos 200 μm , y a un segundo tamiz para la eliminación de las partículas de las partículas del material del cátodo que tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 200 μm .

Adicionalmente, la presente invención proporciona un material particulado reciclado del cátodo de una batería de ion de litio, obtenible u obtenido mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

Preferiblemente, el material particulado reciclado del cátodo tiene la siguiente composición, basada en el peso total del material reciclado del cátodo y expresada en forma de óxidos:

Co_3O_4	del 27 al 35 por ciento en peso;
MnO	del 25 al 30 por ciento en peso;
NiO	del 25 al 30 por ciento en peso;
Al_2O_3	menos del 4 por ciento en peso

Preferiblemente, el material particulado reciclado del cátodo contiene Al_2O_3 en una cantidad de menos del 3 por ciento en peso basado en el peso total del material reciclado del cátodo y expresado en forma de óxidos

En el material particulado reciclado del cátodo según la presente invención, el aglutinante está contenido preferentemente en una cantidad de desde el 0,001 hasta el 5 por ciento en peso basado en el peso total del material reciclado del cátodo. Preferiblemente, el aglutinante está contenido en una cantidad de desde el 0,1 hasta el 3 por ciento en peso basado en el peso total del material reciclado del cátodo.

Según una realización preferida, el material particulado reciclado del cátodo según las presentes invenciones contiene menos del 1 por ciento en peso de agua basado en el peso total del material reciclado del cátodo.

La Figura 1 muestra un diagrama de flujo de una realización del método de reciclado del material del cátodo de una batería de ion de litio de la presente invención. Consecuentemente, en una primera etapa (i) se proporciona un

cátodo de una batería de ion de litio que comprende una lámina de metal recubierta con el material del cátodo. El cátodo de una batería de ion de litio puede estar en forma de hojas. Preferiblemente, las hojas son desmenuzadas hasta un tamaño de partícula uniforme. Preferiblemente, el tamaño de partícula promedio del material de partida está en el intervalo de entre 5 cm y 2 mm. Consecuentemente, el cátodo de una batería de ion de litio puede ser proporcionado mediante el corte de las hojas. Según una realización preferida, se usa una desmenuzadora con objeto de proporcionar un material de suministro para la etapa subsiguiente (ii).

En una etapa adicional (ii), el cátodo de una batería de ion de litio es introducido en una amoladora de impacto. La introducción puede ser por lotes o continua. La amoladora de impacto es preferentemente un molino de martillos. El cátodo de una batería de ion de litio se trata en el molino de martillos con objeto de impactar el material del cátodo recubierto sobre la lámina de metal. Debido a la diferencia en las propiedades mecánicas del material del cátodo y de la lámina de metal, el tratamiento de impacto reduce el tamaño del material del cátodo más rápidamente que el tamaño de la lámina de metal. Además, el tratamiento de impacto en puede ajustarse de forma que el material del cátodo recubierto se elimine de la lámina de metal. Consecuentemente, en una única etapa de tratamiento de impacto es posible proporcionar una distribución bimodal del tamaño de partícula de un cátodo particulado en la que hay contenidas partículas pequeñas que consisten esencialmente en el material del cátodo y el aglutinante, y partículas más grandes que consisten esencialmente en las partículas de la lámina de metal. Según el método de la invención, se prefiere ajustar la distribución del tamaño de partícula de forma que la fracción con el menor tamaño de partícula y la fracción con el mayor tamaño de partícula esencialmente no se solapen. Según la presente invención, las partículas de la lámina de metal están preparadas para que tengan un tamaño de partícula promedio de al menos 200 μm . Preferiblemente, el tamaño de partícula promedio está en el intervalo de entre 250 μm y 1.000 μm . Según la presente invención, las partículas del material del cátodo están preparadas para que tengan un tamaño de partícula promedio de menos de 200 μm . Preferiblemente, el tamaño de partícula promedio está en el intervalo de entre 50 μm y 180 μm . Consecuentemente, es posible usar un tamizado con objeto de separar eficazmente las fracciones, y por lo tanto, el material del cátodo de la lámina de metal.

En una etapa subsiguiente (iii), el cátodo particulado se retira de la amoladora de impacto y se filtra en un colector de polvo. La retirada del cátodo particulado puede llevarse a cabo mediante un cedazo a través del cual sólo puede pasar el material particulado del cátodo con un intervalo de tamaño deseado, para la transferencia al colector de polvo. El material particulado del cátodo puede ser transferido al colector de polvo mediante el uso de un soplador. Consecuentemente, es posible precintar el compartimento de reciclado con respecto al entorno, de forma que el polvo no pueda escapar hacia el aire del ambiente. El material particulado del cátodo se recoge en el filtro de polvo. Consecuentemente, el filtro de polvo representa un tope en el que se acumula el cátodo particulado. Según la presente invención, el colector de polvo desacopla el flujo del material de la amoladora de impacto del dispositivo de separación, tal como un tamiz. Consecuentemente, el cátodo particulado puede ser suministrado eficazmente al dispositivo de separación sin alterar la etapa de molienda.

El colector de polvo usa preferentemente unas bolsas de filtro que están hechas de un material adecuado tal como polietileno. El material puede estar recubierto. Un recubrimiento adecuado es un recubrimiento de poliuretano. El material es preferentemente de fieltro.

En una etapa subsiguiente (iv), el material particulado filtrado es transferido a un dispositivo de separación para proporcionar el material reciclado del cátodo.

La transferencia puede estar facilitada por un alimentador rotatorio.

El dispositivo de separación es preferentemente un tamiz. El tamiz puede ser un tamiz vibrador. El dispositivo de separación puede comprender uno o más tamices. Preferiblemente, el dispositivo de separación comprende más de un tamiz. Ventajosamente, hay provisto un primer tamiz para la eliminación de las partículas gruesas. El tamiz para la eliminación de las partículas gruesas puede tener un tamaño de tamiz de aproximadamente 3 mm. Además, el dispositivo de separación puede comprender un segundo tamiz para la separación de las partículas del material del cátodo del cátodo particulado. Consecuentemente, el segundo tamiz puede tener un tamaño de tamiz de aproximadamente 0,2 mm. Consecuentemente, el material reciclado del cátodo deseado puede ser recuperado en forma del material particulado que pasa el segundo tamiz. También pueden proporcionarse tamices adicionales con objeto de clasificar adicionalmente las partículas.

La Figura 2 muestra, en una vista en sección diagramática, un equipo para llevar a cabo el método de la presente invención. Consecuentemente, hay provista una cinta transportadora 2 para el suministro del cátodo de una batería de ion de litio en la tolva de suministro 3 de un molino de martillos 4. La salida del molino de martillos está en conexión fluida de flujo a través de la tubería 6 con un dispositivo de filtro 7. El dispositivo de filtro está en conexión fluida de flujo con un dispositivo de tamizado vibratorio 10. Preferiblemente, se usa un alimentador rotatorio (no mostrado) con objeto de suministrar el material al dispositivo de tamizado.

El rendimiento del material particulado reciclado del cátodo de una batería de ion de litio, obtenible u obtenido mediante el método según la presente invención, puede ser demostrado mediante una comparación entre el material del cátodo reciente, un material reciclado del cátodo de la invención y un material reciclado del cátodo que se trata

con una etapa de tratamiento químico en húmedo. Consecuentemente, puede prepararse una composición de recubrimiento que comprende un 90 % en peso de un material particulado del cátodo, un 5 % en peso de un aglutinante, un 5 % en peso de un negro de carbón y NMP como disolvente, y la composición de recubrimiento puede ser recubierta sobre una lámina de aluminio para la preparación de un cátodo. Como resultado, puede demostrarse que el cátodo preparado a partir del material del cátodo según la presente invención tiene unas propiedades de conductividad prácticamente idénticas a las propiedades de conductividad de un cátodo obtenido a partir del material del cátodo reciente. Por otro lado, un cátodo obtenido basado en el material del cátodo obtenido mediante un método en húmedo muestra una alta polarización indicativa de unas propiedades de conductividad inferiores.

5

10

REIVINDICACIONES

1. Un método de reciclado del material de cátodo de una batería de ion de litio, que comprende:
- 5 (i) proporcionar un cátodo de una batería de ion de litio que comprende una lámina de metal recubierta con el material del cátodo; mediante lo cual el cátodo representa el desecho de la producción del cátodo de una batería de ion de litio;
- (ii) triturar el cátodo en una amoladora de impacto para proporcionar un cátodo particulado que comprende partículas de la lámina de metal que tienen un tamaño de partícula promedio de al menos 200 µm y partículas del material del cátodo que tienen un tamaño de partícula promedio de menos de 200 µm;
- 10 (iii) filtrar el cátodo particulado de la amoladora de impacto en un colector de polvo;
- (iv) separar las partículas del material del cátodo del cátodo particulado en un dispositivo de separación que comprende más de un tamiz, para proporcionar el material reciclado del cátodo;
- 15 en el que la transferencia al dispositivo de separación esta facilitada por un alimentador rotatorio.
2. El método según la reivindicación 1, en el que la amoladora de impacto es un molino de martillos.
3. El método según la reivindicación 1 o 2, en el que las partículas se recogen mediante el uso de un colector de tela.
- 20 4. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el metal de la lámina de metal comprende aluminio.
- 25 5. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material del cátodo comprende LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ y/o LiFePO_4 .
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el material del cátodo comprende adicionalmente un aglutinante.
- 30 7. Uso del material particulado reciclado del cátodo obtenible u obtenido mediante el método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de una batería de ion de litio, en el que el material particulado reciclado del cátodo tiene la siguiente composición basada en el peso total del material reciclado del cátodo y expresada en forma de:
- 35
- | | |
|-------------------------|----------------------------------|
| Co_3O_4 | del 27 al 35 por ciento en peso; |
| MnO | del 25 al 30 por ciento en peso; |
| NiO | del 25 al 30 por ciento en peso; |
| Al_2O_3 | menos del 4 por ciento en peso |
8. El uso del material particulado reciclado del cátodo según la reivindicación 7, que contiene un aglutinante en una cantidad de desde el 0,001 hasta el 5 por ciento en peso basado en el peso total del material reciclado del cátodo.
- 40 9. El uso del material particulado reciclado del cátodo según una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, que contiene menos del 1 por ciento en peso de agua basado en el peso total del material reciclado del cátodo.
10. El uso según una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que la batería de ion de litio es una batería de ion de litio de automoción.
- 45

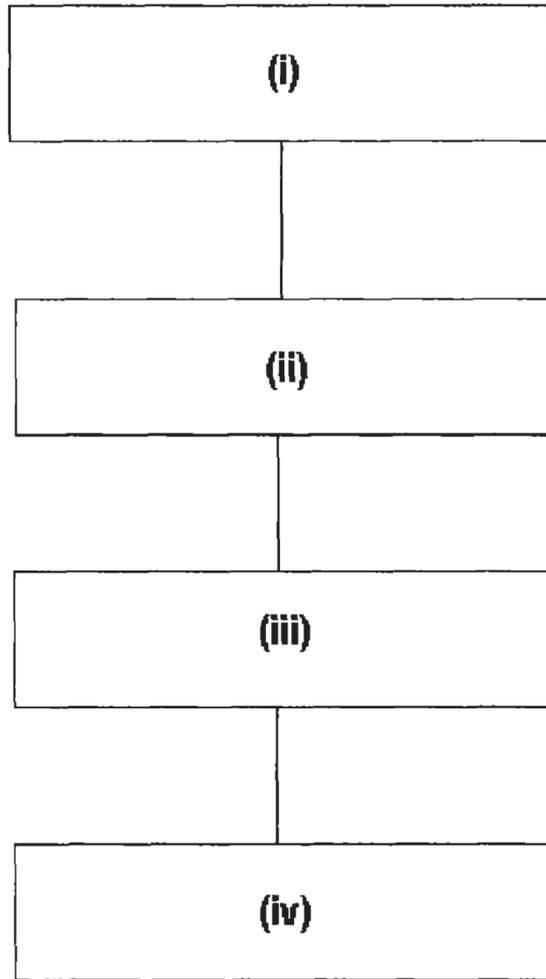


Fig. 1

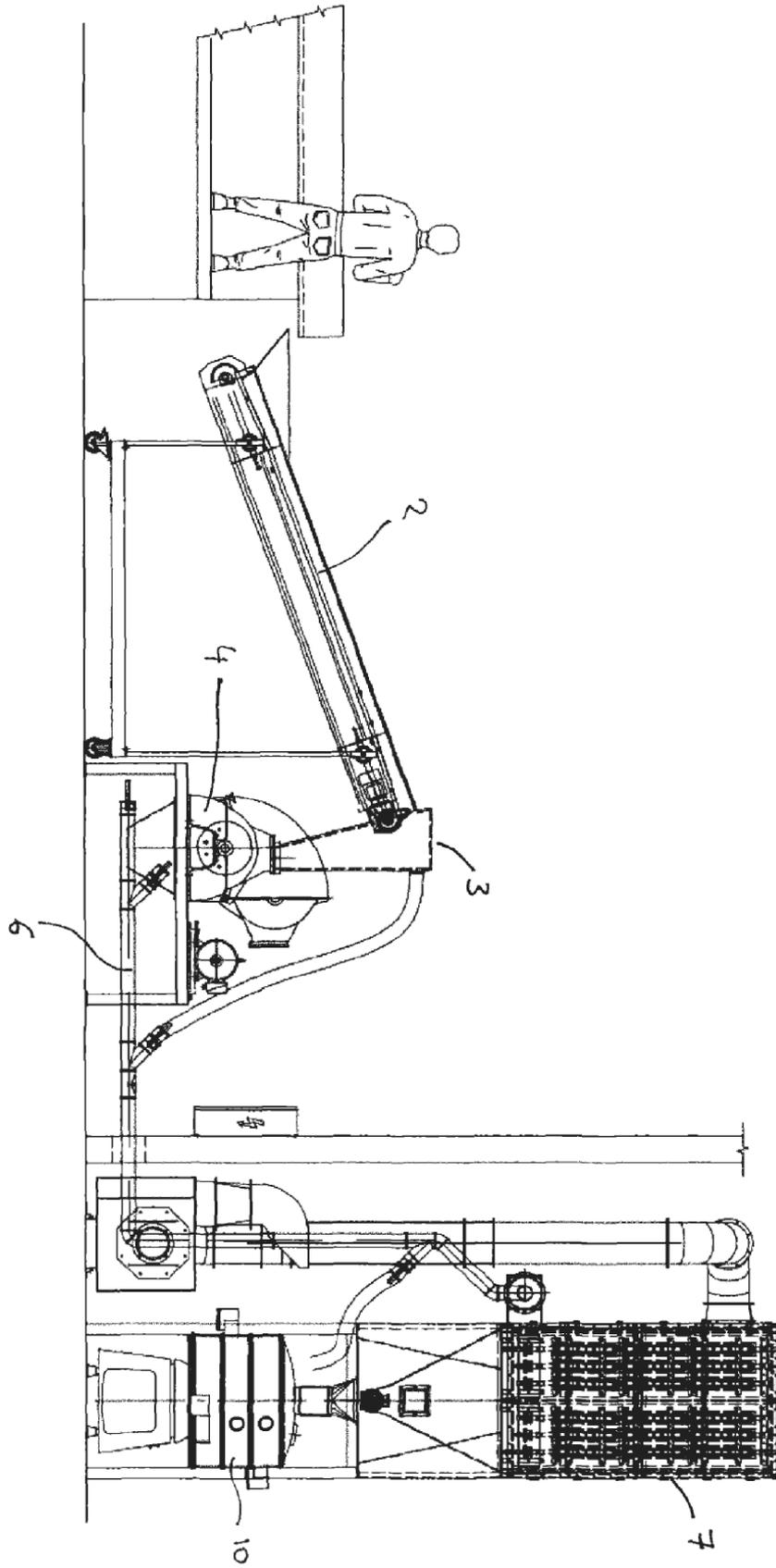


Fig. 2