

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 948**

51 Int. Cl.:

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.08.2019** **PCT/CN2019/100906**

87 Fecha y número de publicación internacional: **27.02.2020** **WO20038286**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2019** **E 19851837 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2024** **EP 3841632**

54 Título: **Composiciones que contienen aditivos conductores, electrodos asociados y baterías asociadas**

30 Prioridad:

20.08.2018 US 201862719750 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.12.2024

73 Titular/es:

CABOT CORPORATION (100.0%)
Two Seaport Lane, Suite 1300
Boston, Massachusetts 02210-2019, US

72 Inventor/es:

FENG, FENG;
DUPASQUIER, AURELIEN;
OLJACA, MIODRAG;
MASHTALIR, OLHA;
PAI, KAVITA, K. y
LU, QI

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 992 948 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

Composiciones que contienen aditivos conductores, electrodos asociados y baterías asociadas

Referencia cruzada a solicitud relacionada

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la prioridad de la solicitud de patente provisional de EE. UU. n.º 62/719 750, presentada el 20 de agosto de 2018.

Campo de la invención

La invención se refiere a composiciones que contienen aditivos conductores, a electrodos asociados y a baterías asociadas.

Antecedentes

10 Las baterías de iones de litio son fuentes de energía eléctrica de uso común para diversas aplicaciones, tales como dispositivos electrónicos y vehículos eléctricos. Una batería de iones de litio suele incluir un electrodo negativo (por ejemplo, grafito) y un electrodo positivo (descrito más adelante) que permiten que los iones de litio y los electrones se muevan hacia los electrodos y desde los mismos durante la carga y la descarga. Una solución electrolítica en contacto con los electrodos proporciona un medio conductor en el que los iones pueden moverse. Para evitar la reacción directa entre los electrodos, se utiliza un separador permeable a los iones para aislar física y eléctricamente los electrodos. Cuando la batería se utiliza como fuente de energía para un dispositivo, se establece contacto eléctrico con los electrodos, lo que permite que los electrones fluyan a través del dispositivo para proporcionar energía eléctrica, y que los iones de litio se desplacen a través del electrolito de un electrodo al otro.

20 El electrodo positivo suele incluir un sustrato conductor que da soporte a una mezcla (por ejemplo, aplicada en forma de pasta) que tiene al menos un material electroactivo, un aglutinante y un aditivo conductor. El material electroactivo, tal como un óxido de metal de transición y litio, es capaz de recibir y liberar iones litio. El aglutinante, tal como poli(fluoruro de vinilideno), se utiliza para proporcionar integridad mecánica y estabilidad al electrodo. Normalmente, dado que el material electroactivo y el aglutinante son eléctricamente poco conductores o aislantes, se añade el aditivo conductor (por ejemplo, grafito y negro de humo) para mejorar la conductividad eléctrica del electrodo. Sin embargo, el aditivo conductor y el aglutinante no suelen participar en las reacciones electroquímicas que generan energía eléctrica, por lo que estos materiales pueden afectar negativamente a determinadas características de rendimiento (por ejemplo, la capacidad y la densidad de energía) de la batería, ya que reducen eficazmente la cantidad de material electroactivo que puede contener el electrodo positivo.

30 El documento KR 2015 0067049 divulga un ánodo para la batería secundaria de litio que incluye el aglutinante de electrodo positivo, un material activo de cátodo y un material conductor que incluye un aglutinante, una mezcla de nanotubos de carbono y negro de humo a 2:3.

Sumario

35 En un aspecto, la invención presenta electrodos, composiciones de electrodos, composiciones (por ejemplo, suspensiones, pastas) que pueden utilizarse para fabricar electrodos, baterías y procedimientos relacionados que tienen una combinación de partículas de negro de humo y nanotubos de carbono como aditivos conductores.

40 El solicitante ha descubierto que el uso de una combinación de aditivos conductores, concretamente, determinadas partículas de negro de humo y nanotubos de carbono, en determinadas proporciones, puede mejorar el rendimiento de las baterías que contienen determinados materiales electroactivos, concretamente, óxido de manganeso, níquel, cobalto y litio ("NCM") y óxido de aluminio, níquel, cobalto y litio ("NCA"). Por ejemplo, en comparación con las baterías que contienen únicamente nanotubos de carbono como aditivo conductor, la combinación de partículas de negro de humo y nanotubos de carbono puede seguir proporcionando una buena conductividad del electrodo, capacidad de velocidad y capacidad mejorada a baja temperatura con costes reducidos. Sin querer ceñirse a ninguna teoría específica, se cree que las partículas de negro de humo y los nanotubos de carbono forman una red conductora tridimensional que cubre y une las partículas del material electroactivo, proporcionando así conductividad de corto alcance entre las partículas del material electroactivo, y conductividad de largo alcance entre las partículas del material electroactivo y el colector de corriente.

50 En otro aspecto, la invención presenta un electrodo, que incluye: una composición de electrodo que tiene nanotubos de carbono; partículas de negro de humo que tienen un área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET) superior a 90 m²/g, y un número de adsorción de aceite ("oil adsorption number", OAN) superior a 150 ml/100 g, y una energía superficial inferior a 5 mJ/m², en el que la proporción de los nanotubos de carbono a las partículas de negro de humo oscila entre 3:1 y 0,25:1 en peso; y un material electroactivo seleccionado del grupo formado por óxido de níquel, cobalto, manganeso y litio y óxido de níquel, cobalto, aluminio y litio, en el que la concentración total de nanotubos de carbono y partículas de negro de humo es igual o inferior al 3 % en peso de la composición de electrodo; y un colector de corriente en contacto con la composición de electrodo.

Las realizaciones de la invención pueden incluir una o más de las siguientes características. La concentración total de los nanotubos de carbono y de las partículas de negro de humo oscila entre el 0,5 y el 2 % en peso de la composición de electrodo. La proporción de los nanotubos de carbono a las partículas de negro de humo oscila entre 2,3:1 y 0,4:1 en peso. El electrodo incluye entre un 90 y un 99 % en peso de material electroactivo. El material electroactivo incluye

- 5 óxido de níquel, cobalto, manganeso y litio. Los nanotubos de carbono tienen una o ambas de las siguientes propiedades: un diámetro superior a 4 nm; y/o una longitud superior a 5 micrómetros. Los nanotubos de carbono tienen una o ambas de las siguientes propiedades: un diámetro inferior a 50 nm; y/o una longitud inferior a 20 micrómetros. Los nanotubos de carbono tienen una o ambas de las siguientes propiedades: un diámetro que oscila entre 4 y 50 nm; y/o una longitud que oscila entre 5 y 20 micrómetros.
- 10 La partícula de negro de humo puede incluir una o más de las siguientes características. Las partículas de negro de humo tienen un área superficial BET inferior a 400 m²/g. Las partículas de negro de humo tienen un OAN inferior a 250 ml/100 g. Las partículas de negro de humo tienen un tamaño de cristalito L_a, determinado por espectroscopia Raman, que oscila entre 50 Å y 100 Å. Las partículas de negro de humo tienen un tamaño de cristalito L_c, determinado por difracción de rayos X, que oscila entre 50 Å y 100 Å. Las partículas de negro de humo tienen un porcentaje de
- 15 cristalinidad ($(I_G/(I_G+I_D)) \times 100 \%$), determinado por espectroscopia Raman, que oscila entre el 35 % y el 70 %. Las partículas de negro de humo tienen una distribución de tamaño de agregados, según indican los valores de D₅₀ de las distribuciones de tamaño de partícula, que oscila entre 20 y 400 nm. Las partículas de negro de humo tienen una, dos, tres, cuatro, cinco, seis o siete de las siguientes propiedades, en cualquier combinación: una energía superficial inferior a 5 mJ/m²; un tamaño de cristalito L_a, determinado por espectroscopia Raman, superior a 50 Å; un tamaño de cristalito
- 20 L_c, determinado por difracción de rayos X, superior a 50 Å; un porcentaje de cristalinidad ($(I_G/(I_G+I_D)) \times 100 \%$), determinado por espectroscopia Raman, superior al 35 %; un STSA superior a 50 m²/g; una distribución de tamaño de agregados, indicada por los valores de D₅₀ de las distribuciones de tamaño de partícula, superior a 20 nm; y/o un contenido de oxígeno del 0 % al 0,1 % en peso. Las partículas de negro de humo tienen una, dos, tres, cuatro, cinco o seis de las siguientes propiedades, en cualquier combinación: un tamaño de cristalito L_a, determinado por
- 25 espectroscopia Raman, inferior a 100 Å; un tamaño de cristalito L_c, determinado por difracción de rayos X, inferior a 100 Å; un porcentaje de cristalinidad ($(I_G/(I_G+I_D)) \times 100 \%$), determinado por espectroscopia Raman, inferior al 70 %; un STSA inferior a 250 m²/g; una distribución de tamaño de agregados, indicada por los valores de D₅₀ de las distribuciones de tamaño de partícula, inferior a 400 nm; y/o un contenido de oxígeno del 0 % al 0,1 % en peso. Las partículas de negro de humo tienen una, dos, tres, cuatro, cinco o seis de las siguientes propiedades, en cualquier
- 30 combinación: un tamaño de cristalito L_a, determinado por espectroscopia Raman, que oscila entre 50 Å y 100 Å; un tamaño de cristalito L_c, determinado por difracción de rayos X, que oscila entre 50 Å y 100 Å; un porcentaje de cristalinidad ($(I_G/(I_G+I_D)) \times 100 \%$), determinado por espectroscopia Raman, que oscila entre el 35 % y el 70 %; un STSA que oscila entre 50 y 250 m²/g; una distribución de tamaño de agregados, indicada por los valores de D₅₀ de las distribuciones de tamaño de partícula, que oscila entre 20 y 400 nm; y/o un contenido de oxígeno del 0 % al 0,1 % en
- 35 peso.

En otro aspecto, la invención presenta una batería que incluye un electrodo descrito en el presente documento.

En otro aspecto, se presenta una composición que incluye: nanotubos de carbono; partículas de negro de humo que tienen un área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET) superior a 90 m²/g, y un número de adsorción de aceite (OAN) superior a 150 ml/100 g, en la que la proporción de nanotubos de carbono a partículas de negro de humo oscila

- 40 entre 3:1 y 0,25:1 en peso; y un medio líquido.
- Las realizaciones pueden incluir una o más de las siguientes características. La proporción de los nanotubos de carbono a las partículas de negro de humo oscila entre 2,3:1 y 0,4:1 en peso. Los nanotubos de carbono tienen una o ambas de las siguientes propiedades: un diámetro superior a 4 nm; y/o una longitud superior a 5 micrómetros. Los nanotubos de carbono tienen una o ambas de las siguientes propiedades: un diámetro inferior a 50 nm; y/o una longitud inferior a 20 micrómetros. Los nanotubos de carbono tienen una o ambas de las siguientes propiedades: un diámetro que oscila entre 4 y 50 nm; y/o una longitud que oscila entre 5 y 20 micrómetros. El medio líquido se selecciona del grupo que consiste en N-metilpirrolidona (NMP), acetona, un alcohol y agua. La composición incluye además un dispersante.

- 50 La partícula de negro de humo puede incluir una o más de las siguientes características. Las partículas de negro de humo tienen un área superficial BET inferior a 400 m²/g. Las partículas de negro de humo tienen un OAN inferior a 250 ml/100 g. Las partículas de negro de humo tienen una energía superficial inferior a 5 mJ/m². Las partículas de negro de humo tienen un tamaño de cristalito L_a, determinado por espectroscopia Raman, que oscila entre 50 Å y 100 Å. Las partículas de negro de humo tienen un tamaño de cristalito L_c, determinado por difracción de rayos X, que oscila entre 50 Å y 100 Å. Las partículas de negro de humo tienen un porcentaje de cristalinidad ($(I_G/(I_G+I_D)) \times 100 \%$),
- 55 determinado por espectroscopia Raman, que oscila entre el 35 % y el 70 %. Las partículas de negro de humo tienen una distribución de tamaño de agregados, según indican los valores de D₅₀ de las distribuciones de tamaño de partícula, que oscila entre 20 y 400 nm. Las partículas de negro de humo tienen una, dos, tres, cuatro, cinco, seis o siete de las siguientes propiedades, en cualquier combinación: una energía superficial inferior a 5 mJ/m²; un tamaño de cristalito L_a, determinado por espectroscopia Raman, superior a 50 Å; un tamaño de cristalito L_c, determinado por difracción de rayos X, superior a 50 Å; un porcentaje de cristalinidad ($(I_G/(I_G+I_D)) \times 100 \%$), determinado por
- 60 espectroscopia Raman, superior al 35 %; un STSA superior a 50 m²/g; una distribución de tamaño de agregados, indicada por los valores de D₅₀ de las distribuciones de tamaño de partícula, superior a 20 nm; y/o un contenido de

oxígeno del 0 % al 0,1 % en peso. Las partículas de negro de humo tienen una, dos, tres, cuatro, cinco o seis de las siguientes propiedades, en cualquier combinación: un tamaño de cristalito L_a , determinado por espectroscopia Raman, inferior a 100 Å; un tamaño de cristalito L_c , determinado por difracción de rayos X, inferior a 100 Å; un porcentaje de cristalinidad $((I_G/(I_G+I_D)) \times 100 \%)$, determinado por espectroscopia Raman, inferior al 70 %; un STSA inferior a 250 m²/g; una distribución de tamaño de agregados, indicada por los valores de D_{50} de las distribuciones de tamaño de partícula, inferior a 400 nm; y/o un contenido de oxígeno del 0 % al 0,1 % en peso. Las partículas de negro de humo tienen una, dos, tres, cuatro, cinco o seis de las propiedades siguientes, en cualquier combinación: un tamaño de cristalito L_a , determinado por espectroscopia Raman, que oscila entre 50 Å y 100 Å; un tamaño de cristalito L_c , determinado por difracción de rayos X, que oscila entre 50 Å y 100 Å; un porcentaje de cristalinidad $((I_G/(I_G+I_D)) \times 100 \%)$ que oscila entre el 35 % y el 70 %; un STSA que oscila entre 50 y 250 m²/g; una distribución de tamaño de agregados, indicada por los valores de D_{50} de las distribuciones de tamaño de partícula, que oscila entre 20 y 400 nm; y/o un contenido de oxígeno del 0 % al 0,1 % en peso.

En otro aspecto, se presenta un procedimiento que comprende: utilizar la composición descrita en el presente documento para fabricar un electrodo o una batería. El procedimiento puede incluir combinar óxido de níquel, cobalto, manganeso y litio y óxido de níquel, cobalto, aluminio y litio con la composición. El procedimiento puede incluir combinar óxido de níquel, cobalto, manganeso y litio con la composición. El electrodo puede ser uno de los descritos en el presente documento.

A menos que se indique expresamente lo contrario, todos los porcentajes indicados en el presente documento son porcentajes en peso.

Otros aspectos, características y ventajas de la invención se desprenderán de la descripción de las realizaciones de la misma y de las reivindicaciones.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que muestra la conductividad a través del plano de dieciséis formulaciones de cátodos con $Li_{1+x}(Ni_{0,33}Co_{0,33}Mn_{0,33})_{1-x}O_2$ ("NCM111").

La figura 2 es un gráfico que muestra la conductividad a través del plano de formulaciones de cátodos seleccionadas con NCM111.

La figura 3 es un gráfico que muestra la conductividad a través del plano de formulaciones de cátodos seleccionadas con $Li_{1+x}(Ni_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2})_{1-x}O_2$ ("NCM622").

La figura 4 es un gráfico que muestra la proporción de capacidad 3C/1C de pilas de botón de formulaciones de cátodo seleccionadas con NCM111.

La figura 5 es un gráfico que muestra la proporción de capacidad 3C/1C de pilas de botón de formulaciones de cátodo seleccionadas con NCM622.

La figura 6 es un gráfico que muestra la capacidad 0,2C y la resistencia interna de pilas 18650 de 1800 mAh seleccionadas con cátodos $Li_{1+x}(Ni_{0,5}Co_{0,3}Mn_{0,2})_{1-x}O_2$ ("NCM532").

La figura 7 es un gráfico que muestra la capacidad de descarga 1C a 60 °C, 23 °C, 0 °C y -20 °C de pilas 18650 de 1800 mAh seleccionadas con cátodos NCM532.

La figura 8 es un gráfico que muestra la capacidad C/2 y la resistencia interna antes y después de un almacenamiento en caliente (14 días, 85 °C) de pilas 18650 de 1800 mAh seleccionadas con cátodos NCM532.

La figura 9 es un gráfico que muestra la retención de capacidad a -20 °C de los electrodos (como porcentaje de la capacidad a 25 °C) para dos carbonos comerciales con distintos contenidos de negro de humo.

La figura 10 es un gráfico que muestra las pruebas de ciclo de vida de electrodos para dos carbonos comerciales con distintas proporciones con nanotubos de carbono.

La figura 11 es un gráfico que muestra el número de ciclos hasta el 80 % de retención en función de la proporción de nanotubos de carbono: negro de humo para diversos carbonos.

Descripción detallada de las realizaciones

En el presente documento se describen composiciones (por ejemplo, suspensiones) que pueden utilizarse para producir electrodos para baterías (por ejemplo, baterías de iones de litio), procedimientos para fabricar las composiciones y aplicaciones de las composiciones en electrodos (por ejemplo, cátodos) y baterías.

Las composiciones suelen incluir una combinación de partículas de negro de humo y nanotubos de carbono y un medio líquido (por ejemplo, N-metilpirrolidona (NMP)). Las composiciones pueden combinarse con óxido de níquel, cobalto, manganeso y litio ("NCM") u óxido de níquel, cobalto, aluminio y litio ("NCA"), con o sin un aglutinante (por

ejemplo, poli(vinildifluoroetileno) (PVDF)), para formar una composición de electrodo que puede aplicarse a un colector de corriente para formar un electrodo, que puede utilizarse para producir una batería.

En determinadas realizaciones, las partículas de negro de humo se caracterizan por sus áreas superficiales y números de adsorción de aceite (es decir, estructura). Las partículas de negro de humo pueden tener una gama relativamente amplia de áreas superficiales totales. Sin querer ceñirse a ninguna teoría específica, se cree que, durante el uso de una batería, hay reacciones químicas secundarias que pueden producirse dentro de la batería que degradan su rendimiento. Contener partículas con áreas superficiales más bajas puede mejorar el rendimiento de la batería al proporcionar menos sitios superficiales donde puedan producirse estas reacciones secundarias no deseadas. Sin embargo, las áreas superficiales de las partículas deben ser equilibradas, es decir, lo suficientemente altas, para que las partículas puedan cubrir y/o unir suficientemente el NCM o NCA y proporcionar la conductividad deseada del electrodo. En algunas realizaciones, las partículas de negro de humo tienen un área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mayor o igual a 90 m²/g, o menor o igual a 400 m²/g, por ejemplo, entre 90 y 400 m²/g. El área superficial BET puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: de 90 a 375 m²/g, o de 90 a 350 m²/g, o de 90 a 325 m²/g, o de 90 a 300 m²/g, o de 90 a 275 m²/g, o de 90 a 250 m²/g, o de 90 a 225 m²/g, o de 90 a 200 m²/g, o de 90 a 175 m²/g, o de 90 a 150 m²/g, o de 90 a 125 m²/g, o de 125 a 400 m²/g, o de 125 a 375 m²/g, o de 125 a 350 m²/g, o de 125 a 325 m²/g, o de 125 a 300 m²/g, o de 125 a 275 m²/g, o de 125 a 250 m²/g, o de 125 a 225 m²/g, o de 125 a 200 m²/g, o de 125 a 175 m²/g, o de 125 a 150 m²/g, o de 150 a 400 m²/g, o de 150 a 375 m²/g, o de 150 a 350 m²/g, o de 150 a 325 m²/g, o de 150 a 300 m²/g, o de 150 a 275 m²/g, o de 150 a 250 m²/g, o de 150 a 225 m²/g, o de 150 a 200 m²/g, o de 150 a 175 m²/g, o de 175 a 400 m²/g, o de 175 a 375 m²/g, o de 175 a 350 m²/g, o de 175 a 325 m²/g, o de 175 a 300 m²/g, o de 175 a 275 m²/g, o de 175 a 250 m²/g, o de 175 a 225 m²/g, o de 175 a 200 m²/g, o de 200 a 400 m²/g, o de 200 a 375 m²/g, o de 200 a 350 m²/g, o de 200 a 325 m²/g, o de 200 a 300 m²/g, o de 200 a 275 m²/g, o de 200 a 250 m²/g, o de 200 a 225 m²/g, o de 225 a 400 m²/g, o de 225 a 375 m²/g, o de 225 a 350 m²/g, o de 225 a 325 m²/g, o de 225 a 300 m²/g, o de 225 a 275 m²/g, o de 225 a 250 m²/g, o de 250 a 400 m²/g, o de 250 a 375 m²/g, o de 250 a 350 m²/g, o de 250 a 325 m²/g, o de 250 a 300 m²/g, o de 250 a 275 m²/g, o de 275 a 400 m²/g, o de 275 a 375 m²/g, o de 275 a 350 m²/g, o de 275 a 325 m²/g, o de 275 a 300 m²/g, o de 300 a 400 m²/g, o de 300 a 375 m²/g, o de 300 a 350 m²/g, o de 300 a 325 m²/g, o de 325 a 400 m²/g, o de 325 a 375 m²/g, o de 325 a 350 m²/g, o de 350 a 400 m²/g, o de 350 a 375 m²/g, o de 375 a 400 m²/g. El área superficial BET puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: mayor o igual a 100 m²/g, o mayor o igual a 125 m²/g, o mayor o igual a 150 m²/g, o mayor o igual a 175 m²/g, o mayor o igual a 200 m²/g, o mayor o igual a 225 m²/g, o mayor o igual a 250 m²/g, o mayor o igual a 275 m²/g, o mayor o igual a 300 m²/g, o mayor o igual a 325 m²/g, o mayor o igual a 350 m²/g, o mayor o igual a 375 m²/g, o menor o igual a 375 m²/g, o menor o igual a 350 m²/g, o menor o igual a 325 m²/g, o menor o igual a 300 m²/g, o menor o igual a 275 m²/g, o menor o igual a 250 m²/g, o menor o igual a 225 m²/g, o menor o igual a 200 m²/g, o menor o igual a 175 m²/g, o menor o igual a 150 m²/g, o menor o igual a 125 m²/g, o menor o igual a 100 m²/g. Otros intervalos dentro de estos intervalos son posibles. Todos los valores de área superficial BET que se indican en el presente documento se refieren al área superficial BET de nitrógeno y se determinan según la norma ASTM D6556-10, cuya totalidad se incorpora al presente documento como referencia.

Al igual que con las áreas superficiales BET, las partículas de negro de humo pueden tener un intervalo de áreas superficiales de espesor estadístico ("statistical thickness surface areas", STSA), siendo la diferencia, si la hay, entre el área superficial BET y el STSA indicativa de la porosidad de las partículas. En algunas realizaciones, las partículas de negro de humo tienen STSA mayores o iguales a 50 m²/g, o menores o iguales a 200 m²/g, por ejemplo, entre 50 y 200 m²/g. Las STSA pueden tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: de 50 a 175 m²/g, o de 50 a 150 m²/g, o de 50 a 125 m²/g, o de 50 a 100 m²/g, o de 50 a 75 m²/g, o de 75 a 200 m²/g, o de 75 a 175 m²/g, o de 75 a 150 m²/g, o de 75 a 125 m²/g, o de 75 a 100 m²/g, o de 100 a 200 m²/g, o de 100 a 175 m²/g, o de 100 a 150 m²/g, o de 100 a 125 m²/g, o de 125 a 200 m²/g, o de 125 a 175 m²/g, o de 125 a 150 m²/g, o de 150 a 200 m²/g, o de 150 a 175 m²/g, o de 175 a 200 m²/g. Las STSA pueden tener o incluir, por ejemplo, uno de los siguientes intervalos: mayor o igual a 75 m²/g, o mayor o igual a 100 m²/g, o mayor o igual a 125 m²/g, o mayor o igual a 150 m²/g, o mayor o igual a 175 m²/g, o menor o igual a 100 m²/g, o menor o igual a 125 m²/g, o menor o igual a 150 m²/g, o menor o igual a 175 m²/g, o menor o igual a 200 m²/g. Otros intervalos dentro de estos intervalos son posibles. El área superficial de espesor estadístico se determina mediante la norma ASTM D6556-10 en la medida en que dicha determinación sea razonablemente posible, ya que en algunos casos el tratamiento térmico de algunas partículas de negro de humo (descrito más adelante) puede afectar a la capacidad de determinar el STSA.

Al igual que las áreas superficiales BET y las STSA, las partículas de negro de humo pueden tener un intervalo de números de absorción de aceite (OAN), que son indicativos de las estructuras de las partículas, o propiedades de ocupación de volumen. Para una masa determinada, las partículas de negro de humo de estructura superior pueden ocupar más volumen que otras partículas de negro de humo con estructuras inferiores. Cuando se utilizan como aditivo conductor en un electrodo de batería, las partículas de negro de humo con OAN relativamente altos pueden proporcionar una red conductora de electricidad continua (es decir, percolar) en todo el electrodo con cargas relativamente bajas. En consecuencia, se puede utilizar más material NCM o NCA, mejorando así el rendimiento de la batería. En algunas realizaciones, las partículas de negro de humo tienen unos OAN mayores o iguales a 150 ml/100 g, o menores o iguales a 250 ml/100 g, por ejemplo, entre 150 y 250 ml/100 g. Los OAN pueden tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: de 150 a 230 ml/100 g, o de 150 a 210 ml/100 g, o de 150 a 190 ml/100 g, o de 170 a 250 ml/100 g, o de 170 a 230 ml/100 g, o de 170 a 210 ml/100 g, o de 170 a 190 ml/100 g, o de 190 a 250 ml/100 g, o de 190 a 230 ml/100 g, o de 190 a 210 ml/100 g, o de 210 a 250 ml/100 g, o de

210 a 230 ml/100 g, o de 230 a 250 ml/100 g. El OAN puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los siguientes intervalos: mayor o igual a 170 ml/100 g, o mayor o igual a 190 ml/100 g, o mayor o igual a 210 ml/100 g, o mayor o igual a 230 ml/100 g, o menor o igual a 230 ml/100 g, o menor o igual a 210 ml/100 g, o menor o igual a 190 ml/100 g, o menor o igual a 170 ml/100 g. Otros intervalos dentro de estos intervalos son posibles. Todos los valores de OAN citados en el presente documento se determinan mediante el procedimiento descrito en la norma ASTM D 2414-16.

Además de tener las áreas superficiales BET, STSA y OAN descritas en el presente documento, las partículas de negro de humo pueden tener además una o más (por ejemplo, dos, tres, cuatro, cinco o seis) de las siguientes propiedades descritas en el presente documento, en cualquier combinación, incluida una energía superficial como la descrita en el presente documento, un tamaño de cristalito L_a como el descrito en el presente documento; un tamaño de cristalito L_c como el descrito en el presente documento; un porcentaje de cristalinidad como el descrito en el presente documento; una distribución de tamaño de agregados como la descrita en el presente documento; y/o un contenido de oxígeno como el descrito en el presente documento.

En algunas realizaciones, las partículas de negro de humo son generalmente partículas de negro de humo altamente grafitizadas, como indican sus bajas energías superficiales, entre otras cuestiones. Los valores más bajos de energía superficial son indicativos de grados más altos de grafitización y pueden asociarse a cantidades más bajas de impurezas residuales en la superficie de las partículas de negro de humo y, por tanto, a su hidrofobicidad. Sin querer ceñirse a ninguna teoría específica, se cree que, hasta un nivel de pureza umbral, las partículas más puras pueden proporcionar una conductividad eléctrica mejorada y una menor probabilidad de reacciones secundarias, mejorando así el rendimiento de las partículas. La energía superficial puede medirse mediante la sorción dinámica de vapor (agua) ("Dynamic Vapor Sorption", DVS) o la presión de extensión superficial de agua (descrita a continuación). La energía superficial puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los siguientes intervalos: desde el límite de detección hasta 4 mJ/m², o desde el límite de detección hasta 3 mJ/m². En determinadas realizaciones, la energía superficial, medida por DVS, es menor o igual a 4 mJ/m², o menor o igual a 3 mJ/m². Otros intervalos dentro de estos intervalos son posibles.

La presión de extensión superficial de agua es una medida de la energía de interacción entre la superficie del negro de humo (que no absorbe agua) y el vapor de agua. La presión de extensión superficial se mide observando el aumento de masa de una muestra a medida que adsorbe agua de una atmósfera controlada. En la prueba, la humedad relativa (HR) de la atmósfera alrededor de la muestra aumenta del 0 % (nitrógeno puro) a aproximadamente el 100 % (nitrógeno saturado de agua). Si la muestra y la atmósfera están siempre en equilibrio, la presión de extensión superficial de agua (π_e) de la muestra se define como:

$$\pi_e = \frac{RT}{A} \int_0^{P_0} \Gamma d \ln P$$

en la que R es la constante de gases, T es la temperatura, A es el área superficial BET de la muestra tal como se describe en el presente documento, Γ es la cantidad de agua adsorbida sobre la muestra (convertida a moles/g), P es la presión parcial del agua en la atmósfera y P_0 es la presión de vapor de saturación en la atmósfera. En la práctica, la adsorción de equilibrio de agua sobre la superficie se mide a una o (preferentemente) varias presiones parciales discretas y la integral se calcula mediante el área bajo la curva.

El procedimiento para medir la presión de extensión superficial de agua se detalla en "Dynamic Vapor Sorption Using Water, Standard Operating Procedure", rev. 8 de febrero, 2005 (incorporado en su totalidad como referencia en el presente documento) y se resume a continuación. Antes del análisis, se secaron 100 mg del negro de humo que se iba a analizar en una estufa a 125 °C durante 30 minutos. Tras asegurarse de que la estufa incubadora del instrumento Surface Measurement Systems DVS1 (suministrado por SMS Instruments, Monarch Beach, California) se había mantenido estable a 25 °C durante 2 horas, se cargaron los vasos de muestras en las cámaras de muestras y de referencia. La HR diana se fijó en el 0 % durante 10 minutos para secar los vasos y establecer un valor de referencia de masa estable. Tras descargar la estática y tarar la balanza, se añadieron aproximadamente 10-12 mg de negro de humo al vaso de la cámara de muestras. Tras sellar la cámara de muestras, se dejó que la muestra se equilibrara a una HR del 0 %. Tras el equilibrio, se registró la masa inicial de la muestra. A continuación, se aumentó secuencialmente la humedad relativa de la atmósfera de nitrógeno hasta niveles de aproximadamente un 0 %, un 5 %, un 10 %, un 20 %, un 30 %, un 40 %, un 50 %, un 60 %, un 70 %, un 80 %, un 90 % y un 95 % de HR, y se dejó que el sistema se equilibrara durante 20 minutos en cada nivel de HR. Se registró la masa de agua adsorbida en cada nivel de humedad, a partir de la cual se calculó la presión de extensión superficial de agua (véase más arriba). La medición se realizó dos veces en dos muestras distintas y se indica el valor promedio.

Como alternativa o además de tener las energías superficiales descritas en el presente documento, en determinadas realizaciones, las partículas de negro de humo tienen un tamaño de cristalito que indica un grado relativamente alto de grafitización. Un mayor grado de grafitización se correlaciona con determinados dominios cristalinos, como demuestran los valores más elevados del tamaño de cristalito L_a , determinados por espectroscopia Raman, en el que L_a se define como $43,5 \times (\text{área de la banda G} / \text{área de la banda D})$. Las mediciones Raman de L_a se basaron en Gruber *et al.*, "Raman studies of heat-treated carbon blacks", Carbon, vol. 32 (7), págs. 1377-1382, 1994, que se incorpora en el presente documento como referencia. El espectro Raman del carbono incluye dos bandas o picos de "resonancia"

principales en torno a 1340 cm^{-1} y 1580 cm^{-1} , denominadas bandas "D" y "G", respectivamente. Generalmente se considera que la banda D se atribuye al carbono sp^2 desordenado, y la banda G al carbono sp^2 grafitico u "ordenado". Utilizando un enfoque empírico, la proporción de las bandas G/D y el L_a medido por difracción de rayos X (XRD) están altamente correlacionados, y el análisis de regresión ofrece la relación empírica:

$$L_a = 43,5 \times (\text{área de la banda G} / \text{área de la banda D}),$$

en la que L_a se calcula en Angstroms. Así, un valor de L_a más elevado corresponde a una estructura cristalina más ordenada.

En algunas realizaciones, las partículas de negro de humo tienen un tamaño de cristalito L_a mayor o igual a 50 Å , o menor o igual a 100 Å , por ejemplo, de 50 Å a 100 Å . El tamaño de cristalito L_a puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: de 50 a 90 Å , o de 50 a 80 Å , o de 50 a 70 Å , o de 50 a 60 Å , o de 60 a 100 Å , o de 60 a 90 Å , o de 60 a 80 Å , o de 60 a 70 Å , o de 70 a 100 Å , o de 70 a 90 Å , o de 70 a 80 Å , o de 80 a 100 Å , o de 80 a 90 Å , o de 90 a 100 Å . En determinadas realizaciones, el tamaño de cristalito L_a es menor o igual a 90 Å , o menor o igual a 80 Å , o menor o igual a 70 Å , o menor o igual a 60 Å . En algunas realizaciones, el tamaño de cristalito L_a es mayor o igual a 60 Å , o mayor o igual a 70 Å , o mayor o igual a 80 Å , o mayor o igual a 90 Å .

Los dominios cristalinos pueden caracterizarse además por un tamaño de cristalito L_c . El tamaño de cristalito L_c se determinó por difracción de rayos X utilizando un difractómetro de rayos X (PANalytical X'Pert Pro, PANalytical B.V.), con un tubo de cobre, una tensión de tubo de 45 kV y una corriente de tubo de 40 mA . Se colocó una muestra de partículas de negro de humo en un portamuestras (un accesorio del difractómetro), y la medición se realizó en un intervalo de ángulos (2θ) de 10° a 80° , a una velocidad de $0,14^\circ/\text{min}$. Las posiciones de los picos y los valores de la anchura total en la mitad del máximo se calcularon mediante el programa informático del difractómetro. Para la calibración del ángulo de medición, se utilizó hexaboruro de lantano (LaB_6) como patrón de rayos X. A partir de las mediciones obtenidas, se determinó el tamaño de cristalito L_c mediante la ecuación de Scherrer: $L_c (\text{Å}) = K \cdot \lambda / (\beta \cdot \cos \theta)$, en la que K es la constante del factor de forma ($0,9$); λ es la longitud de onda de la línea de rayos X característica del $\text{Cu K}\alpha_1$ ($1,54056\text{ Å}$); β es la anchura del pico en la mitad del máximo en radianes; y θ se determina tomando la mitad de la posición del pico del ángulo de medición (2θ).

Un valor de L_c más elevado corresponde a una estructura cristalina más ordenada. En algunas realizaciones, las partículas de negro de humo tienen un tamaño de cristalito L_c menor o igual a 100 Å , o superior o igual a 50 Å , por ejemplo, de 50 Å a 100 Å . El tamaño de cristalito L_c puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: de 50 a 90 Å , o de 50 a 80 Å , o de 50 a 70 Å , o de 50 a 60 Å , o de 60 a 100 Å , o de 60 a 90 Å , o de 60 a 80 Å , o de 60 a 70 Å , o de 70 a 100 Å , o de 70 a 90 Å , o de 70 a 80 Å , o de 80 a 100 Å , o de 80 a 90 Å , o de 90 a 100 Å . En determinadas realizaciones, el tamaño de cristalito L_c es menor o igual a 90 Å , o menor o igual a 80 Å , o menor o igual a 70 Å , o menor o igual a 60 . En algunas realizaciones, el tamaño de cristalito L_c es mayor o igual a 60 Å , o mayor o igual a 70 Å , o mayor o igual a 80 Å , o mayor o igual a 90 Å .

En diversas realizaciones, las partículas de negro de humo tienen un alto grado de grafitización, indicado por un alto porcentaje de cristalinidad, que se obtiene a partir de mediciones Raman como una proporción entre el área de la banda G y las áreas de las bandas G y D ($I_G / (I_G + I_D)$). Se puede conseguir un alto porcentaje de cristalinidad utilizando una temperatura de tratamiento térmico elevada y, en algunas realizaciones, un tiempo de tratamiento térmico más largo (descrito más adelante). En determinadas realizaciones, las partículas de negro de humo tienen unos porcentajes de cristalinidad ($(I_G / (I_G + I_D)) \times 100\%$) que oscilan entre el 35% y el 70% , según se determina mediante espectroscopia Raman. El porcentaje de cristalinidad ($(I_G / (I_G + I_D)) \times 100\%$) puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: del 35% al 65% , o del 35% al 60% , o del 35% al 55% , o del 35% al 50% , o del 35% al 45% , o del 35% al 40% , o del 45% al 70% , o del 45% al 65% , o del 45% al 60% , o del 45% al 55% , o del 45% al 50% , o del 55% al 70% , o del 55% al 65% , o del 55% al 60% , o del 60% al 70% , o del 60% al 70% , o del 60% al 70% . El porcentaje de cristalinidad ($(I_G / (I_G + I_D)) \times 100\%$) puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: superior al 35% , o superior al 40% , o superior al 45% , o superior al 50% , o superior al 55% , o superior al 60% , o superior al 65% , o inferior al 70% , o inferior al 65% , o inferior al 60% , o inferior al 55% , o inferior al 50% , o inferior al 45% , o inferior al 40% . Las mediciones Raman se realizaron utilizando un microscopio Raman Horiba LabRAM Aramis y el programa informático LabSpec6 que lo acompaña.

Independientemente de las propiedades descritas en el presente documento, en algunas realizaciones, las partículas de negro de humo tienen una distribución de tamaño de agregados, como se indica por sus valores de D_{50} (también conocido como el "mediana del diámetro de masa") de sus distribuciones de tamaño de partícula, que es mayor o igual a 20 nm , o menor o igual a 400 nm , por ejemplo, de 20 nm a 400 nm . Sin querer ceñirse a ninguna teoría específica, se cree que, para una estructura determinada (por ejemplo, según lo indicado por un OAN) y una masa, un tamaño de agregados más pequeño es indicativo de un mayor número de partículas, lo que puede mejorar la conductividad. Se cree que las partículas de negro de humo que tienen la distribución de tamaño de agregados divulgada en el presente documento son capaces de mejorar la conductividad. Los valores de D_{50} pueden tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: de 20 a 350 nm , o de 20 a 300 nm , o de 20 a 250 nm , o de 20 a 200 nm , o de 20 a 150 nm , o de 20 a 100 nm , o de 50 a 400 nm , o de 50 a 350 nm , o de 50 a 300 nm , o de 50 a 250 nm , o de 50 a 200 nm , o de 50 a 150 nm , o de 100 a 400 nm , o de 100 a 350 nm , o de 100 a 300 nm , o de 100 a 250 nm , o de 100 a 200 nm , o de 150 a 400 nm , o de 150 a 350 nm , o de 150 a 300 nm , o de 150 a 250 nm , o de 200 a

400 nm, o de 200 a 350 nm, o de 200 a 300 nm, o de 250 a 400 nm, o de 250 a 350 nm, o de 300 a 400 nm. Los valores de D_{50} pueden tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: mayor o igual a 50 nm, o mayor o igual a 100 nm, o mayor o igual a 150 nm, o mayor o igual a 200 nm, o mayor o igual a 250 nm, o mayor o igual a 300 nm, o mayor o igual a 350 nm, o menor o igual a 350 nm, o menor o igual a 300 nm, o menor o igual a 250 nm, o menor o igual a 200 nm, o menor o igual a 150 nm, o menor o igual a 100 nm, o menor o igual a 50 nm. Las mediciones de la distribución del tamaño de las partículas para determinar los valores de D divulgados en el presente documento se realizaron utilizando un procedimiento de sedimentación centrífuga diferencial (DCS). El procedimiento DCS se realizó utilizando una centrífuga de discos (CPS Instruments, Modelo DC24000) y un procesador ultrasónico (Branson, modelo 450D con una punta de sonda de media pulgada). Las muestras de dispersión se prepararon sonicando composiciones que contenían cada una 0,02 g de negro de humo y 50 ml de fluido de dispersión (agua al 75 % v/v, etanol al 25 % v/v y tensioactivo Triton X100 al 0,05 % p/v) a una amplitud del 60 % durante diez minutos. Los ajustes del instrumento incluían una densidad de partículas de 1,86; un índice de refracción de 1,84; una capacidad de absorción de 0,85; y una no esfericidad de 1,0. Las condiciones de funcionamiento incluían una velocidad del disco de 24 K rpm; un gradiente del 24 % al 8 % de sacarosa en agua desionizada (14,4 ml); una densidad del gradiente de 1,045; un índice de refracción del gradiente de 1,345; una viscosidad del gradiente de 1,25 cP; y un patrón de calibración de poliestireno de 237 nm (densidad 1,385).

Las partículas de negro de humo pueden tener un contenido de oxígeno relativamente bajo, lo que puede ser indicativo de las propiedades de pureza y conductividad eléctrica de las partículas. En algunas realizaciones, el negro de humo tiene un contenido de oxígeno inferior o igual al 0,1 % en peso, o inferior o igual al 0,06 % en peso, o inferior o igual al 0,03 % en peso, por ejemplo, del 0 % al 0,1 % en peso. El contenido de oxígeno puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los siguientes intervalos: del 0,01 al 0,1 % en peso, o del 0,01 al 0,06 % en peso, o del 0,03 al 0,1 % en peso, o del 0,03 al 0,06 % en peso, o del 0,06 al 0,1 % en peso. El contenido de oxígeno puede determinarse mediante fusión con gas inerte, en la que una muestra de partículas de negro de humo se expone a temperaturas muy elevadas (por ejemplo, aproximadamente 3000 °C) en condiciones de gas inerte. El oxígeno de la muestra reacciona con el carbono para formar CO y CO₂, que pueden controlarse mediante una técnica de infrarrojos no dispersiva. El contenido total de oxígeno se indica en porcentaje en peso en relación con el peso total de la muestra. Diversos analizadores de oxígeno basados en los procedimientos de fusión de gas inerte son conocidos en la técnica y están disponibles en el mercado, por ejemplo, un analizador LECO® TCH600.

En diversas realizaciones, las partículas de negro de humo son partículas de negro de humo tratadas térmicamente. Las "partículas de negro de humo tratadas térmicamente" son partículas de negro de humo que han sido sometidas a un "tratamiento térmico", que, tal como se utiliza en el presente documento, se refiere generalmente a un postratamiento de las partículas de negro de humo base que se habían formado previamente, por ejemplo, mediante un proceso de negro de humo. El tratamiento térmico puede tener lugar en condiciones inertes (es decir, en una atmósfera sustancialmente desprovista de oxígeno), y suele producirse en un recipiente distinto de aquel en el que se formaron las partículas de negro de humo base. Las condiciones inertes incluyen, entre otras, el vacío y una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno, argón y similares. En algunas realizaciones, el tratamiento térmico de las partículas de negro de humo en condiciones inertes es capaz de reducir el número de impurezas (por ejemplo, aceite residual y sales), defectos, dislocaciones y/o discontinuidades en los cristallitos de negro de humo y/o aumentar el grado de grafitización.

Las temperaturas de tratamiento térmico pueden variar. En diversas realizaciones, el tratamiento térmico (por ejemplo, en condiciones inertes) se lleva a cabo a una temperatura de al menos 1000 °C, o al menos 1200 °C, o al menos 1400 °C, o al menos 1500 °C, o al menos 1700 °C, o al menos 2000 °C. En algunas realizaciones, el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 1000 °C y 2500 °C, por ejemplo, entre 1400 °C y 1600 °C. El tratamiento térmico realizado a una temperatura se refiere a uno o más intervalos de temperatura divulgados en el presente documento, y puede implicar el calentamiento a una temperatura constante, o el calentamiento mientras se aumenta o disminuye la temperatura, ya sea por etapas y/o de otra manera.

Los períodos de tiempo de tratamiento térmico pueden variar. En determinadas realizaciones, el tratamiento térmico se lleva a cabo durante al menos 15 minutos, por ejemplo, al menos 30 minutos, o al menos 1 hora, o al menos 2 horas, o al menos 6 horas, o al menos 24 horas, o cualquiera de estos períodos de tiempo hasta 48 horas, en uno o más de los intervalos de temperatura divulgados en el presente documento. En algunas realizaciones, el tratamiento térmico se lleva a cabo durante un periodo de tiempo comprendido entre 15 minutos y al menos 24 horas, por ejemplo, entre 15 minutos y 6 horas, o entre 15 minutos y 4 horas, o entre 30 minutos y 6 horas, o entre 30 minutos y 4 horas.

Generalmente, el tratamiento térmico se realiza hasta que se producen una o más propiedades deseadas de las partículas de negro de humo (por ejemplo, energía superficial). Por ejemplo, durante los periodos iniciales del tratamiento térmico, se pueden extraer muestras de prueba de partículas tratadas térmicamente y medir sus energías superficiales. Si las energías superficiales medidas no son las deseadas, pueden ajustarse diversos parámetros del proceso de tratamiento térmico (tales como la temperatura de tratamiento térmico y/o el tiempo de permanencia) hasta que se produzca la energía superficial deseada.

Las partículas de negro de humo también pueden ser partículas disponibles en el mercado. Entre los ejemplos de partículas de negro de humo se incluyen las partículas de negro de humo LITX® 50, LITX® 66, LITX® 200, LITX® 300

y LITX® HP disponibles en Cabot Corporation; los productos C-ENERGY™ C45, C-ENERGY™ C65 y SUPER P® de hnerys; los productos Li-400, Li-250, Li-100 y Li-435 de Denka; y el producto EC300 de Ketjen.

Los nanotubos de carbono son conocidos en la técnica como material carbonoso que incluye al menos una lámina de átomos de carbono hibridados en sp^2 unidos entre sí para formar una red en forma de panal que forma una estructura cilíndrica o tubular. Los nanotubos de carbono pueden ser nanotubos de carbono de pared simple o nanotubos de carbono de pared múltiple.

Los diámetros promedio de los nanotubos de carbono suelen ser superiores o iguales a 4 nm, o inferiores o iguales a 50 nm, por ejemplo, oscilan entre 4 y 50 nm. El diámetro puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los siguientes intervalos: de 4 a 50 nm, o de 4 a 45 nm, o de 4 a 40 nm, o de 4 a 35 nm, o de 4 a 30 nm, o de 4 a 25 nm, o de 4 a 20 nm, o de 4 a 15 nm, o de 4 a 10 nm, o de 10 a 50 nm, o de 10 a 45 nm, o de 10 a 40 nm, o de 10 a 35 nm, o de 10 a 30 nm, o de 10 a 25 nm, o de 10 a 20 nm, o de 15 a 50 nm, o de 15 a 45 nm, o de 15 a 40 nm, o de 15 a 35 nm, o de 15 a 30 nm, o de 15 a 25 nm, o de 20 a 50 nm, o de 20 a 45 nm, o de 20 a 40 nm, o de 20 a 35 nm, o de 20 a 30 nm, o de 25 a 50 nm, o de 25 a 45 nm, o de 25 a 40 nm, o de 25 a 35 nm, o de 30 a 40 nm. El diámetro puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: mayor o igual a 10 nm, o mayor o igual a 15 nm, o mayor o igual a 20 nm, o mayor o igual a 25 nm, o mayor o igual a 30 nm, o mayor o igual a 35 nm, o mayor o igual a 40 nm, o mayor o igual a 45 nm, o menor o igual a 45 nm, o menor o igual a 40 nm, o menor o igual a 35 nm, o menor o igual a 30 nm, o menor o igual a 25 nm, o menor o igual a 20 nm, o menor o igual a 15 nm, o menor o igual a 10 nm. Otros intervalos dentro de estos intervalos son posibles. El diámetro se determina mediante microscopía electrónica de barrido ("scanning electron microscopy", SEM), por ejemplo, a partir de partículas seleccionadas al azar ($n = 100$).

Las longitudes promedio de los nanotubos de carbono suelen ser superiores o iguales a 5 micrómetros, o inferiores o iguales a 200 micrómetros, por ejemplo, oscilan entre 5 y 200 micrómetros. La longitud puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: de 5 a 150 micrómetros, o de 5 a 100 micrómetros, o de 5 a 50 micrómetros, o de 5 a 40 micrómetros, o de 5 a 30 micrómetros, o de 5 a 20 micrómetros, o de 10 a 150 micrómetros, o de 10 a 100 micrómetros, o de 10 a 50 micrómetros, o de 50 a 200 micrómetros, o de 50 a 150 micrómetros, o de 50 a 100 micrómetros, o de 100 a 200 micrómetros, o de 100 a 150 micrómetros, o de 150 a 200 micrómetros. La longitud puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: mayor o igual a 5 micrómetros, o mayor o igual a 10 micrómetros, o mayor o igual a 50 micrómetros, o mayor o igual a 75 micrómetros, o mayor o igual a 100 micrómetros, o mayor o igual a 125 micrómetros, o mayor o igual a 150 micrómetros, o mayor o igual a 175 micrómetros, o menor o igual a 175 micrómetros, o menor o igual a 150 micrómetros, o menor o igual a 125 micrómetros, o menor o igual a 100 micrómetros, o menor o igual a 75 micrómetros, o menor o igual a 50 micrómetros, o menor o igual a 40 micrómetros, o menor o igual a 30 micrómetros, o menor o igual a 20 micrómetros, o menor o igual a 10 micrómetros. Otros intervalos dentro de estos intervalos son posibles. La longitud se determina por SEM, por ejemplo, a partir de partículas seleccionadas al azar ($n = 100$).

Algunos ejemplos de nanotubos de carbono son los productos LB101, LB107 y LB116 de CNano Technology Ltd.; los productos HX-N1, HX-N2 y HX-N6 de Haixin Technology; los productos NTP 3003, NTP 3021, NTP 3103 y NTP 3121 de Shenzhen Nanotech Port Co. Ltd.; y los productos GCNTs5, HCNTs10, CNTs20 y CNTs40 de SUSN.

Las partículas de negro de humo y los nanotubos de carbono descritos en el presente documento pueden combinarse con un medio líquido (por ejemplo, un disolvente) para formar composiciones (por ejemplo, suspensiones, dispersiones) que pueden utilizarse para formar electrodos.

La proporción de nanotubos de carbono a partículas de negro de humo en las composiciones puede oscilar entre 0,25:1 y 3:1 en peso. En algunas realizaciones, contener una mayor concentración de partículas de negro de humo en relación con la concentración de nanotubos de carbono proporciona una capacidad mejorada a baja temperatura. La proporción de nanotubos de carbono a partículas de negro de humo puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los siguientes intervalos, en peso: de 0,25:1 a 2,75:1, o de 0,25:1 a 2,5:1, o de 0,25:1 a 2,25:1, o de 0,25:1 a 2:1, o de 0,25:1 a 1,75:1, o de 0,25:1 a 1,5:1, o de 0,25:1 a 1,25:1, o de 0,25:1 a 1:1, o de 0,25:1 a 0,75:1, o de 0,25:1 a 0,5:1, o de 0,4:1 a 3:1, o de 0,4:1 a 2,75:1, o de 0,4:1 a 2,5:1, o de 0,4:1 a 2,3:1, o de 0,4:1 a 2,25:1, o de 0,4:1 a 2:1, o de 0,4:1 a 1,75:1, o de 0,4:1 a 1,5:1, o de 0,4:1 a 1,25:1, o de 0,4:1 a 1:1, o de 0,4:1 a 0,75:1, o de 0,4:1 a 0,5:1, o de 0,5:1 a 3:1, o de 0,5:1 a 2,75:1, o de 0,5:1 a 2,5:1, o de 0,5:1 a 2,25:1, o de 0,5:1 a 2:1, o de 0,5:1 a 1,75:1, o de 0,5:1 a 1,5:1, o de 0,5:1 a 1,25:1, o de 0,5:1 a 1:1, o de 0,5:1 a 0,75:1, o de 0,75:1 a 3:1, o de 0,75:1 a 2,75:1, o de 0,75:1 a 2,5:1, o de 0,75:1 a 2,25:1, o de 0,75:1 a 2:1, o de 0,75:1 a 1,75:1, o de 0,75:1 a 1,5:1, o de 0,75:1 a 1,25:1, o de 0,75:1 a 1:1, o de 0,75:1 a 0,75:1, o de 1:1 a 2,75:1, o de 1:1 a 2,5:1, o de 1:1 a 2,25:1, o de 1:1 a 2:1, o de 1:1 a 1,75:1, o de 1:1 a 1,25:1, o de 1:1 a 1,5:1, o de 1:1 a 1,25:1, o de 1,25:1 a 3:1, o de 1,25:1 a 2,75:1, o de 1,25:1 a 2,5:1, o de 1,25:1 a 2,25:1, o de 1,25:1 a 2:1, o de 1,25:1 a 1,75:1, o de 1,25:1 a 1,5:1, o de 1,5:1 a 3:1, o de 1,5:1 a 2,75:1, o de 1,5:1 a 2,5:1, o de 1,5:1 a 2,25:1, o de 1,5:1 a 2:1, o de 1,5:1 a 1,75:1, o de 1,75:1 a 3:1, o de 1,75:1 a 2,75:1, o de 1,75:1 a 2,5:1, o de 1,75:1 a 2,25:1, o de 1,75:1 a 2:1, o de 1,75:1 a 1,75:1, o de 2:1 a 3:1, o de 2:1 a 2,75:1, o de 2:1 a 2,5:1, o de 2:1 a 2,25:1, o de 2,25:1 a 3:1, o de 2,25:1 a 2,75:1, o de 2,25:1 a 2,5:1, o de 2,5:1 a 3:1, o de 2,5:1 a 2,75:1, o de 2,75:1 a 3:1.

El medio líquido puede ser cualquier líquido que sea adecuado para su uso con los constituyentes de las composiciones descritas en el presente documento y capaz de utilizarse para fabricar el electrodo previsto. El disolvente puede ser anhidro, polar y/o aprótico. En algunas realizaciones, el disolvente tiene una alta volatilidad para

que, durante la fabricación, pueda eliminarse fácilmente (por ejemplo, evaporarse), reduciendo así el tiempo de secado y los costes de producción. Algunos ejemplos de disolventes incluyen, por ejemplo, N-metilpirrolidona (NMP), acetona, alcoholes y agua.

Los procedimientos de elaboración de las composiciones generalmente incluyen combinar los constituyentes de las composiciones y formar una mezcla homogénea (por ejemplo, por mezclado). Los procedimientos no se limitan concretamente a ningún orden concreto de adición de los constituyentes individuales de las composiciones ni a ningún procedimiento concreto de mezclado. En algunas realizaciones, las composiciones incluyen además uno o más dispersantes (por ejemplo, un dispersante celulósico) y/o uno o más aditivos (por ejemplo, un polímero de anhídrido maleico). Algunos ejemplos de dispersantes y aditivos se describen en las solicitudes de patente provisional de EE. UU. n.ºs 62/680 648 y 62/685 574, y en la solicitud de patente de EE. UU. n.º 16/420 684, todas ellas incorporadas como referencia.

Las composiciones pueden utilizarse en la producción de diversos dispositivos de almacenamiento de energía, tales como las baterías de iones de litio. A modo de ejemplo, las composiciones pueden utilizarse para producir una composición de electrodo (por ejemplo, cátodo) para una batería de iones de litio. La composición de electrodo suele incluir una mezcla que incluye las composiciones descritas en el presente documento, NCM o NCA, y opcionalmente, un aglutinante.

Los NCM (también denominados "NMC") y NCA son generalmente conocidos por los expertos en la técnica de las baterías. El NCM puede representarse mediante la fórmula $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y-z}\text{Mn}_z)_{1-x}\text{O}_2$, en la que x oscila entre 0 y 1, y oscila entre 0 y 1 (por ejemplo, 0,3-0,8) y z oscila entre 0 y 1 (por ejemplo, 0,1-0,3). Algunos ejemplos de NCM incluyen $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{Mn}_{0,33})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,3})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,4})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,4}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,5})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,4})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,3}\text{Mn}_{0,2})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,5}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,3})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,6}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{0,2})_{1-x}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,1}\text{Mn}_{0,1})_{1-x}\text{O}_2$ y $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,9}\text{Co}_{0,05}\text{Mn}_{0,05})_{1-x}\text{O}_2$. El NCA puede representarse mediante la fórmula $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y-z}\text{Al}_z)_{1-x}\text{O}_2$, en la que x oscila entre 0 y 1, y oscila entre 0 y 1, y z oscila entre 0 y 1. Un ejemplo de NCA es $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05})_{1-x}\text{O}_2$.

La concentración de NCM o NCA en la composición de electrodo puede variar, en función del tipo concreto de dispositivo de almacenamiento de energía. En algunas realizaciones, el NCM o NCA está presente en la composición de electrodo en una cantidad de al menos el 90 % en peso, por ejemplo, superior al 95 % en peso, en relación con el peso total de la composición de electrodo, por ejemplo, una cantidad que oscila entre el 90 % y el 99 % en peso, en relación con el peso total de la composición de electrodo.

La concentración total de nanotubos de carbono y partículas de negro de humo en la composición de electrodo puede oscilar entre el 0,5 % y el 3 % en peso. La concentración total de los nanotubos de carbono y las partículas de negro de humo en la composición puede tener o incluir, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: del 0,5 al 2,75 % en peso, o del 0,5 al 2,5 % en peso, o del 0,5 al 2,25 % en peso, o del 0,5 al 2 % en peso, o del 0,5 al 1,75 % en peso, o del 0,5 al 1,5 % en peso, o del 0,5 al 1,25 % en peso, o del 0,5 al 1 % en peso, o del 0,5 al 0,75 % en peso, o del 0,75 al 3 % en peso, o del 0,75 al 2,75 % en peso, o del 0,75 al 2,5 % en peso, o del 0,75 al 2,25 % en peso, o del 0,75 al 2 % en peso, o del 0,75 al 1,75 % en peso, o del 0,75 al 1,5 % en peso, o del 0,75 al 1,25 % en peso, o del 0,75 al 1 % en peso, o del 1 al 3 % en peso, o del 1 al 2,75 % en peso, o del 1 al 2,5 % en peso, o del 1 al 2,25 % en peso, o del 1 al 2 % en peso, o del 1 al 1,75 % en peso, o del 1 al 1,5 % en peso, o del 1 al 1,25 % en peso, o del 1,25 al 3 % en peso, o del 1,25 al 2,75 % en peso, o del 1,25 al 2,5 % en peso, o del 1,25 al 2,25 % en peso, o del 1,25 al 2 % en peso, o del 1,25 al 1,75 % en peso, o del 1,25 al 1,5 % en peso, o del 1,25 al 1,25 % en peso, o del 1,5 al 3 % en peso, o del 1,5 al 2,75 % en peso, o del 1,5 al 2,5 % en peso, o del 1,5 al 2 % en peso, o del 1,5 al 1,75 % en peso, o del 1,75 al 3 % en peso, o del 1,75 al 2,75 % en peso, o del 1,75 al 2,5 % en peso, o del 1,75 al 2,25 % en peso, o del 1,75 al 2 % en peso, o del 2 al 3 % en peso, o del 2 al 2,75 % en peso, o del 2 al 2,5 % en peso, o del 2 al 2,25 % en peso, o del 2,5 al 3 % en peso, o del 2,5 al 2,75 % en peso, o del 2,75 al 3 % en peso. Otros intervalos dentro de estos intervalos son posibles.

En determinadas realizaciones, cada uno de los nanotubos de carbono y de las partículas de negro de humo en la composición de electrodo pueden estar presentes independientemente en un intervalo del 0,25 % al 2 % en peso en relación con el peso total de la composición de electrodo. Cada concentración de nanotubos de carbono y partículas de negro de humo en la composición de electrodo puede tener o incluir independientemente, por ejemplo, uno de los intervalos siguientes: del 0,25 al 1,75 % en peso, o del 0,25 al 1,5 % en peso, o del 0,25 al 1,25 % en peso, o del 0,25 al 1 % en peso, o del 0,25 al 0,75 % en peso, o del 0,25 al 0,5 % en peso, o del 0,5 al 2 % en peso, o del 0,5 al 1,75 % en peso, o del 0,5 al 1,5 % en peso, o del 0,5 al 1,25 % en peso, o del 0,5 al 1 % en peso, o del 0,2 al 0,75 % en peso, o del 0,75 al 2 % en peso, o del 0,75 al 1,75 % en peso, o del 0,75 al 1,5 % en peso, o del 0,75 al 1,25 % en peso, o del 0,75 al 1 % en peso, o del 1 al 2 % en peso, o del 1 al 1,75 % en peso, o del 1 al 1,5 % en peso, o del 1 al 1,25 % en peso, o del 1,25 al 2 % en peso, o del 1,25 al 1,75 % en peso, o del 1,25 al 1,5 % en peso, o del 1,5 al 2 % en peso, o del 1,5 al 1,75 % en peso, o del 1,75 al 2 % en peso. Otros intervalos dentro de estos intervalos son posibles.

La proporción de nanotubos de carbono a partículas de negro de humo en la composición de electrodo puede oscilar entre 0,25:1 y 3:1, como se ha descrito anteriormente para las composiciones utilizadas para fabricar las composiciones de electrodos.

En determinadas realizaciones, la composición de electrodo incluye además uno o más aglutinantes para mejorar las propiedades mecánicas del electrodo formado. Algunos ejemplos de materiales aglutinantes incluyen, entre otros, polímeros fluorados, tales como poli(vinildifluoroetileno) (PVDF), poli(vinildifluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poliimidas y aglutinantes hidrosolubles, tales como el poli(óxido de etileno), el poli(alcohol vinílico) (PVA), la celulosa, la carboximetilcelulosa (CMC), el almidón, la hidroxipropilcelulosa, la celulosa regenerada, la polivinilpirrolidona (PVP) y sus copolímeros y mezclas. Otros aglutinantes posibles son el polietileno, el polipropileno, el terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), el EPDM sulfonado, la goma de estireno-butadieno (SBR) y la goma fluorada y sus copolímeros y mezclas. En algunas realizaciones, el aglutinante está presente en la composición de cátodo en una cantidad del 1 % al 10 % en peso.

Se puede preparar una composición de electrodo (por ejemplo, cátodo) intercalando homogéneamente (por ejemplo, mezclando uniformemente) las composiciones descritas en el presente documento con el NCM o NCA. En algunas realizaciones, el aglutinante también se intercala homogéneamente con las composiciones descritas en el presente documento y NCM o NCA. La composición de electrodo puede adoptar la forma de una pasta o una suspensión, en la que se combinan partículas de NCM o NCA, aditivos conductores, uno o más dispersantes (si están presentes), otros aditivos (si están presentes), disolvente y aglutinante (si están presentes). Los constituyentes de la composición de electrodo pueden combinarse en cualquier orden siempre que la mezcla resultante sea sustancialmente homogénea, lo que puede conseguirse agitando, removiendo, etc. En determinadas realizaciones, la composición de electrodo es un sólido resultante de la eliminación del disolvente de la pasta o suspensión.

En algunas realizaciones, se forma un electrodo depositando la pasta sobre un sustrato conductor de electricidad (por ejemplo, un colector de corriente de aluminio), seguido de la eliminación del disolvente. En determinadas realizaciones, la pasta tiene una carga de sólidos suficientemente alta (es decir, una alta concentración de sólidos) para permitir el depósito sobre el sustrato, minimizando al mismo tiempo la formación de defectos inherentes (por ejemplo, grietas) que pueden aparecer con una pasta menos viscosa (por ejemplo, con una carga de sólidos más baja). Además, una mayor carga de sólidos reduce la cantidad de disolvente necesaria. El disolvente se elimina secando la pasta, bien a temperatura ambiente o en condiciones de calor bajo, por ejemplo, a temperaturas comprendidas entre 20 °C y 120 °C. El electrodo/colector de corriente depositado puede cortarse a las dimensiones deseadas, opcionalmente seguido de calandrado.

El electrodo formado puede incorporarse a una batería de iones de litio según procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, como se describe en "Lithium Ion Batteries Fundamentals and Applications", de Yuping Wu, CRC Press (2015).

En otras realizaciones, las composiciones descritas en el presente documento se utilizan (por ejemplo, se incorporan) en electrodos de otros dispositivos de almacenamiento de energía, tales como baterías alcalinas primarias, baterías de litio primarias, baterías de hidruro metálico y níquel, baterías de sodio, baterías de litio y azufre, baterías de litio y aire y supercondensadores. Los procedimientos para fabricar tales dispositivos son conocidos en la técnica y se describen, por ejemplo, en "Battery Reference Book", de TR Crompton, Newness (2000).

Ejemplos

Ejemplo 1

Los materiales utilizados para el desarrollo de la formulación fueron aditivos de carbono conductores ("CCA") y partículas activas NCM disponibles en el mercado. Los materiales incluían las dispersiones de nanotubos de carbono ("CNT") LB101 y LB107 de CNano; NCM111 y NCM622 de ShanShan; los carbonos LITX® 200, LITX® 300 y LITX® HP de Cabot; el carbono Super P de Timcal; y el aglutinante PVDF7100 de Kureha. Las características fisicoquímicas de los aditivos conductores de carbono se resumen en la tabla 1.

Tabla 1

Muestra	AS BET, m ² /g	STSA, m ² /g	OAN, ml/100 g	n.º de capas grafiticas	La Raman Å	(I _g /(I _g +I _b))	L _c XRD, Å
						% Cr Raman	
LITX® 200	154	135	161	N/A	31	42	21
LITX® 200	169	144	155	N/A	24	38	18,8
LITX® HP	100	100	250	N/A	27	39	20,7
Super P	58	58	200+	N/A	27,7	38,9	19,7

Muestra	AS BET, m ² /g	STSA, m ² /g	OAN, ml/100 g	n.º de capas grafíticas	La Raman Å	(I _G /(I _G +I _D))	L _c XRD, Å
						% Cr Raman	
CNT	230	N/A	N/A	13	52,5	54,7	45,3

Se utilizó un mezclador aéreo con control de velocidad para preparar suspensiones de cátodo de 0,5 kg para cada lote de mezclado. Las condiciones de mezclado se fijaron en un 65 % de carga de sólidos y 1000 rpm durante 2 h (CCA + PVDF + NMP), y luego 1200 rpm durante 2 h tras la adición de NCM111. Se comprobó la uniformidad de las suspensiones con un calibrador Hegman. Una vez finalizada la mezcla de las suspensiones, se recubrieron manualmente 4 o 5 tiras sobre papel de aluminio de 20 micrómetros de espesor, y la carga diana fue de 20 mg/cm² por una cara. La condición de secado fue de 120 °C durante 10 minutos en una estufa de convección. La densidad diana del electrodo tras el prensado fue de 3,2 g/cc. Se prepararon dieciséis formulaciones de electrodos, como se indica en la tabla 2. CNT1 es LB 107 (mayor coste) y CNT4 es LB101 (menor coste). CNT2 y CNT3 son mezclas de CNT.

Tabla 2

n.º	Conductor de tipo 1	Contenido de conductor de tipo 1	Contenido de conductor de tipo 2	Conductor de tipo 2	Contenido del aglutinante
1	CNT1	0,50 %	Super P	0,5 %	1,20 %
2	CNT1	1,00 %	LITX 200	0,80 %	1,50 %
3	CNT1	1,20 %	LITX 300	1,20 %	1,80 %
4	CNT1	1,5 %	LITX HP	1,50 %	2,0 %
5	CNT2	0,50 %	LITX 200	1,20 %	2,0 %
6	CNT2	1,00 %	Super P	1,50 %	1,80 %
7	CNT2	1,20 %	LITX HP	0,5 %	1,50 %
8	CNT2	1,5 %	LITX 300	0,80 %	1,20 %
9	CNT3	0,50 %	LITX 300	1,50 %	1,50 %
10	CNT3	1,00 %	LITX HP	1,20 %	1,20 %
11	CNT3	1,20 %	Super P	0,80 %	2,0 %
12	CNT3	1,5 %	LITX 200	0,5 %	1,80 %
13	CNT4	0,50 %	LITX HP	0,80 %	1,80 %
14	CNT4	1,00 %	LITX 300	0,5 %	2,0 %
15	CNT4	1,20 %	LITX 200	1,50 %	1,20 %
16	CNT4	1,5 %	Super P	1,20 %	1,50 %

Ejemplo 2

Para las mediciones de conductividad se utilizó un dispositivo de conductividad a través del plano hecho a medida y los resultados de las pruebas se muestran en la figura 1. Se realizaron diez mediciones (5 muestras × 2 mediciones) para cada grupo de electrodos. Se utilizó el programa ANOVA para analizar los datos. Se realizó un análisis de la proporción de señal/ruido (S/N) para las mediciones de conductividad, en el que la maximización de la S/N consistía en maximizar la media y minimizar la variabilidad. Para este ejemplo, se predijeron dos formulaciones óptimas ("Opt 1" y "Opt 2") maximizando la relación S/N y teniendo en cuenta la reducción de costes y las restricciones de CCA1+CCA2 ≤ 2 % y aglutinante = 2 %. La formulación de referencia o base y las dos formulaciones óptimas fueron:

Referencia = 96 % de NCM111 + 1,5 % de CNT (CNT2) + 0,5 % de Super P + 2 % de aglutinante

Opt 1 = 96 % de NCM111 + 1,2 % de CNT (CNT3) + 0,8 % de LITX HP + 2 % de aglutinante

Opt 2 = 96,2 % de NCM111 + 1,0 % de CNT (LB107) + 0,8 % de LITX HP + 2 % de aglutinante

La conductividad de los electrodos de las formulaciones optimizadas se ensayó con 20 mg/cm², 3,2 g/cc NCM111 (figura 2) y 25 mg/cm², 3,5 g/cc NCM622 (figura 3) y se comparó con el 2 % de los negros de humo LITX® HP y LITX® 300 de Cabot. Los negros de humo ensayados de Cabot no sólo proporcionaron por sí solos una conductividad del electrodo mayor que las formulaciones de referencia que contenían CNT, sino que la combinación de los negros de humo ensayados con nanotubos de carbono mejoró aún más la conductividad del electrodo con el mismo o menor contenido total de aditivo conductor y menor contenido de CNT.

Ejemplo 3

Se construyeron cuatro mitades de pilas de botón para cada grupo/formulación. No se descartó ningún dato en todas las pruebas. Resultaba más fiable utilizar proporciones de capacidad a diferentes tasas de C para evaluar la capacidad de la tasa de C. Este enfoque eliminó la variación de la capacidad de las distintas formulaciones. La tasa de 1C es la corriente utilizada para descargar una batería en 1 h. A medida que aumenta la tasa de C, aumenta la corriente y disminuye el tiempo de descarga. Los datos de las pruebas confirmaron que las dos formulaciones óptimas ensayadas tienen una mejor capacidad de tasa de C (3C y 5C) (junto con un menor coste) que la formulación de referencia. La tendencia fue la misma que la conductividad. Por lo tanto, se cree que la conductividad y la capacidad de la tasa de C estaban estrechamente correlacionadas. La mejora fue más significativa con NCM111 (figura 4) que con NCM622 (figura 5), probablemente porque su menor tamaño de partícula hace que el NCM111 sea más sensible al aditivo conductor.

Ejemplo 4

Se utilizaron las formulaciones de cátodos de referencia y Opt. 1 del Ejemplo 2 se utilizaron para construir pilas cilíndricas de iones litio 18650 de 1800 mAh con partículas de cátodo NCM523. Se fabricaron 30 pilas de cada formulación y se midió la capacidad inicial de 0,2C y la resistencia interna DC-IR. El grupo de pilas con Opt. 1 tenía una capacidad estadísticamente superior y una resistencia interna significativamente inferior (15 %) (figura 6).

Ejemplo 5

Las pilas 18650 del Ejemplo 4 fueron probadas para determinar el rendimiento a baja temperatura cargando a 23 °C y descargando con corriente de 1C a 60 °C, 23 °C, 0 °C y -20 °C. Los resultados (figura 7) indicaba que la formulación Opt. 1 tuvo una mejor retención de la capacidad a baja temperatura (0 °C y -20 °C) que la formulación de referencia.

Ejemplo 6

Las pilas 18650 del ejemplo 4 fueron sometidas a pruebas de almacenamiento en caliente al 100 % de estado de carga ("state of charge", SOC) y a 85 °C durante 14 días. Se midieron la capacidad C/2 y la resistencia interna DC-IR antes y después del almacenamiento en caliente. Los resultados demuestran que la formulación Opt. 1 tuvo una mayor retención de la capacidad y una menor resistencia interna que la formulación de referencia tras el almacenamiento en caliente (figura 8).

Ejemplo 7

Otro beneficio inesperado de la mezcla de negros de humo y nanotubos de carbono en formulaciones de electrodos NCM es la mejora del rendimiento a baja temperatura, como se demuestra a continuación. Sin querer ceñirse a ninguna teoría específica, se postula que el negro de humo aumenta la capacidad de adsorción del electrolito en el cátodo, lo que da como resultado un mejor transporte de iones a bajas temperaturas, lo que a su vez aumenta la capacidad. Las formulaciones de los cátodos se probaron en una mitad de una pila de botón o en una pila de botón completa, con cátodos NCM622:CCA:HSV900 PVDF 98:1:1 con una carga de área de 25 mg/cm² y una densidad de 3,5 g/cc, en las que el CCA era una mezcla de negro de humo y CNT (CNano LB101) como se detalla en la tabla 3.

Tabla 3

Ánodo de la pila de botón	CB	% CB	25 °C [mAh/g]	0 °C [mAh/g]	neg. 10 °C [mAh/g]	neg. 20 °C [mAh/g]
Grafito	LITX® 200	0	158,6	111,4	77,6	42,3
Grafito	LITX® 200	0,4	159,5	133,1	100,2	50,6
Grafito	LITX® 200	0,7	156,7	129,6	97,1	52,3
Grafito	LITX® 200	1	158,8	140,0	115,8	63,8
Lámina de Li	LITX® HP	0	163,0	133,6	70,5	19,2
Lámina de Li	LITX® HP	0,4	161,8	131,9	68,1	19,4
Lámina de Li	LITX® HP	0,7	163,6	138,4	119,5	59,5
Lámina de Li	LITX® HP	1	165,0	141,7	123,3	74,2

Los electrodos NCM se fabricaron siguiendo un protocolo de mezcla en tres etapas con una mezcladora centrífuga planetaria Thinky ARE310. La primera etapa incluía 12 minutos de mezcla activa de una base de molienda de CB/PVDF/NMP; la segunda etapa incluía la adición de CNT y NMP, según fuera necesario, y el mezclado durante 12 minutos más; y la tercera etapa incluía la adición de material de NCM activo y el mezclado la mezcla durante 12 minutos más. La base de molienda se mezcló con dos pequeños medios de molienda de carburo de tungsteno durante la primera y segunda etapa y sin medios en la tercera etapa. La suspensión lodo del electrodo NCM se recubrió sobre papel de aluminio de 20 µm de espesor con una carga de área de 25 mg/cm² y se secó a 110 °C en una estufa de convección para eliminar el disolvente de NMP.

En el caso de las pilas completas, los ánodos de grafito utilizados fueron grafito 918-2A (BTR, China) calandrado a 1,35 g/cc y a una proporción de exceso de capacidad de 1,2.

El electrolito fue carbonato de etileno-carbonato de dimetilo-carbonato de etilmetilo (EC-DMC-EMC), VC 1v-1v-1v, 1v. % para construir mitades de pilas y pilas completas. Tras una formación inicial de C/10, se midió la capacidad a baja temperatura de las pilas cargándolas completamente a una tasa de 1 h, a 25 °C (CC-CV 1C, 4,2V-0,05C) y descargándolas completamente a 25, 10, 0, -10, -20 °C, 1D a 2,8V (tasa de 1 h).

La figura 9 muestra la retención de capacidad a -20 °C de los electrodos (en porcentaje de la capacidad a 25 °C) para dos carbonos comerciales de Cabot (LITX® 300 y LITX® HP) con distintos contenidos de negro de humo (un 0,4 %, un 0,7 % o un 1 %). Independientemente del tipo de carbono y de la configuración de la pila de botón (pilas completas o la mitad de una pila), se observó que la capacidad a -20 °C aumentaba a medida que aumentaba el contenido de carbono en los electrodos, y el caso con sólo un 1 % de CNT mostró sistemáticamente la capacidad más baja. Estos resultados demuestran la importancia del negro de humo para mejorar la capacidad a baja temperatura en las mezclas con CNT.

Ejemplo 8

Los cátodos se formularon con un 97,8 % en peso de NCM622, un 1 % en peso de aglutinante PVDF (Solvay 5130) y un 1,2 % en peso de CCA. El CCA era CNT puro (Cnano LB 116) o mezclas con CB, CNT/CB= 3/7 o 6/4 o 5/5 o 7/3. El CB utilizado fue LITX® HP (Cabot) o Super P® (Imerys SA). Para mezclar los componentes del cátodo se utilizó la mezcla en tres etapas pasos descrita en el ejemplo 7. Los cátodos tenían una carga de área promedio de 19,3 mg/cm² y se caldaron a una densidad de 3,3 g/cc. Se ensayó su vida útil en pilas de botón frente a ánodos de grafito con una carga de área de 10,83 mg/cm² y una densidad de 1,45 g/cc. Las pruebas de vida útil se realizaron a temperatura ambiente (25 °C) utilizando tasas de carga-descarga de 0,5C-0,5D (figura 10).

La retención de capacidad fue la misma para los CNT puros que para las mezclas 7/3 CNT/LITX® HP. En el caso de las mezclas 7/3 CNT/Super P®, no fue posible alcanzar la misma vida útil que con los CNT puros. En la tabla 4 se indica el número de ciclos alcanzados hasta el 80 % de retención de la capacidad inicial, así como el error estándar de este número basado en 4 pilas de botón por formulación. Esto ilustra cómo un negro de humo de alto rendimiento, tal como LITX® HP, puede utilizarse para sustituir parte de los CNT con el fin de reducir costes, al tiempo que se consigue una vida útil igual o mejor y se obtienen ventajas en el rendimiento a baja temperatura, tal como se muestra

en el ejemplo 7. La tendencia de estos datos que se muestra en la figura 11 muestra claramente que este ciclo de vida no puede conseguirse mezclando carbono de menor área superficial BET, tal como Super P®, con CNT.

Tabla 4

CNT/CB	CB	Ciclos al 80 % de su capacidad	Error estándar
0/1	LITX® HP	99	0,437784
3/7	LITX® HP	105	0,475186
5/5	LITX® HP	132	0,766301
6/4	LITX® HP	160	1,012403
7/3	LITX® HP	201	2,746552
0/1	Super P®	86	0,332657
3/7	Super P®	104	0,424636
5/5	Super P®	99	0,423852
6/4	Super P®	113	0,530912
7/3	Super P®	129	0,699415
1/0	Sólo CNT	192	1,744612

- 5 El uso de los términos "un/una" y "el/la" debe interpretarse que abarca tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en el presente documento o se contradiga claramente por el contexto. Las expresiones "que comprende", "que tiene", "que incluye" y "que contiene" deben interpretarse como términos abiertos (es decir, con el significado de "que incluye, entre otros") a menos que se indique lo contrario. La indicación de intervalos de valores en el presente documento sólo pretende servir como un procedimiento abreviado de referirse individualmente a cada valor distinto incluido en el intervalo, a menos que se indique lo contrario en el presente documento, y cada valor distinto se incorpora a la memoria descriptiva como si se indicara individualmente en el presente documento. Todos los procedimientos descritos en el presente documento pueden realizarse en cualquier orden adecuado, a menos que se indique lo contrario o que el contexto lo contradiga claramente. El uso de todos y cada uno de los ejemplos, o del lenguaje ejemplar (por ejemplo, "como") que se proporciona en el presente documento, tiene como única finalidad iluminar mejor la invención y no supone una limitación del alcance de la invención, a menos que se reivindique lo contrario. Ningún lenguaje de la especificación debe interpretarse en el sentido de que indique que algún elemento no reivindicado sea fundamental para la práctica de la invención.

Todas las publicaciones, solicitudes, normas ASTM y patentes mencionadas en el presente documento se incorporan como referencia en su totalidad.

- 20 Otras realizaciones de la presente invención serán evidentes para los expertos en la técnica teniendo en cuenta la presente memoria descriptiva y la práctica de la presente invención divulgada en el presente documento. Se pretende que la presente memoria descriptiva y los ejemplos se consideren únicamente ilustrativos, siendo el verdadero alcance de la invención el indicado por las siguientes reivindicaciones y sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo, que comprende:

una composición de electrodo que comprende

nanotubos de carbono;

5 partículas de negro de humo con un área superficial de Brunauer-Emmett-Teller (BET) superior a 90 m²/g, un número de adsorción de aceite (OAN) superior a 150 ml/100 g y una energía superficial inferior a 5 mJ/m², en el que la proporción de nanotubos de carbono a partículas de negro de humo oscila entre 3:1 y 0,25:1 en peso; y

10 un material electroactivo seleccionado del grupo que consiste en óxido de níquel, cobalto, manganeso y litio y óxido de níquel, cobalto, aluminio y litio,

en el que la concentración total de los nanotubos de carbono y las partículas de negro de humo es igual o inferior al 3 % en peso de la composición de electrodo; y

un colector de corriente en contacto con la composición de electrodo.

15 2. El electrodo de la reivindicación 1, en el que la concentración total de los nanotubos de carbono y las partículas de negro de humo oscila entre el 0,5 % y el 2 % en peso de la composición de electrodo.

3. El electrodo de la reivindicación 1 o 2, en el que la proporción de nanotubos de carbono a partículas de negro de humo oscila entre 2,3:1 y 0,4:1 en peso.

4. El electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende del 90 % al 99 % en peso del material electroactivo.

20 5. El electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el material electroactivo comprende óxido de níquel, cobalto, manganeso y litio.

6. El electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los nanotubos de carbono tienen una o ambas de las siguientes propiedades:

(a) un diámetro comprendido entre 4 y 50 nm; y/o

25 (b) una longitud comprendida entre 5 y 20 micrómetros.

7. El electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de negro de humo tienen un área superficial BET inferior a 400 m²/g.

8. El electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de negro de humo tienen un OAN inferior a 250 ml/100 g.

30 9. El electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de negro de humo tienen un tamaño de cristalito L_a, determinado por espectroscopia Raman, que oscila entre 50 Å y 100 Å.

10. El electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de negro de humo tienen un tamaño de cristalito L_c, determinado por difracción de rayos X, que oscila entre 50 Å y 100 Å.

35 11. El electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de negro de humo tienen un porcentaje de cristalinidad ((I_G/(I_G+I_D)) × 100 %), determinado por espectroscopia Raman, que oscila entre el 35 % y el 70 %.

12. El electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de negro de humo tienen una distribución de tamaño de agregados, según indican los valores de D₅₀ de las distribuciones de tamaño de partícula, que oscila entre 20 y 400 nm.

40 13. El electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que las partículas de negro de humo tienen una, dos, tres, cuatro, cinco o seis de las siguientes propiedades, en cualquier combinación:

(a) un tamaño de cristalito L_a, determinado por espectroscopia Raman, que oscila entre 50 Å y 100 Å;

(b) un tamaño de cristalito L_c, determinado por difracción de rayos X, que oscila entre 50 Å y 100 Å;

45 (c) un porcentaje de cristalinidad ((I_G/(I_G+I_D)) × 100 %), determinado por espectroscopia Raman, que oscila entre el 35 % y el 70 %;

(d) un STSA que oscila entre 50 y 250 m²/g;

(e) una distribución de tamaño de agregados, indicada por los valores de D₅₀ de las distribuciones de tamaño de partícula, que oscila entre 20 y 400 nm; y/o

(f) un contenido de oxígeno del 0 % al 0,1 % en peso.

5 14. Una batería que comprende un electrodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

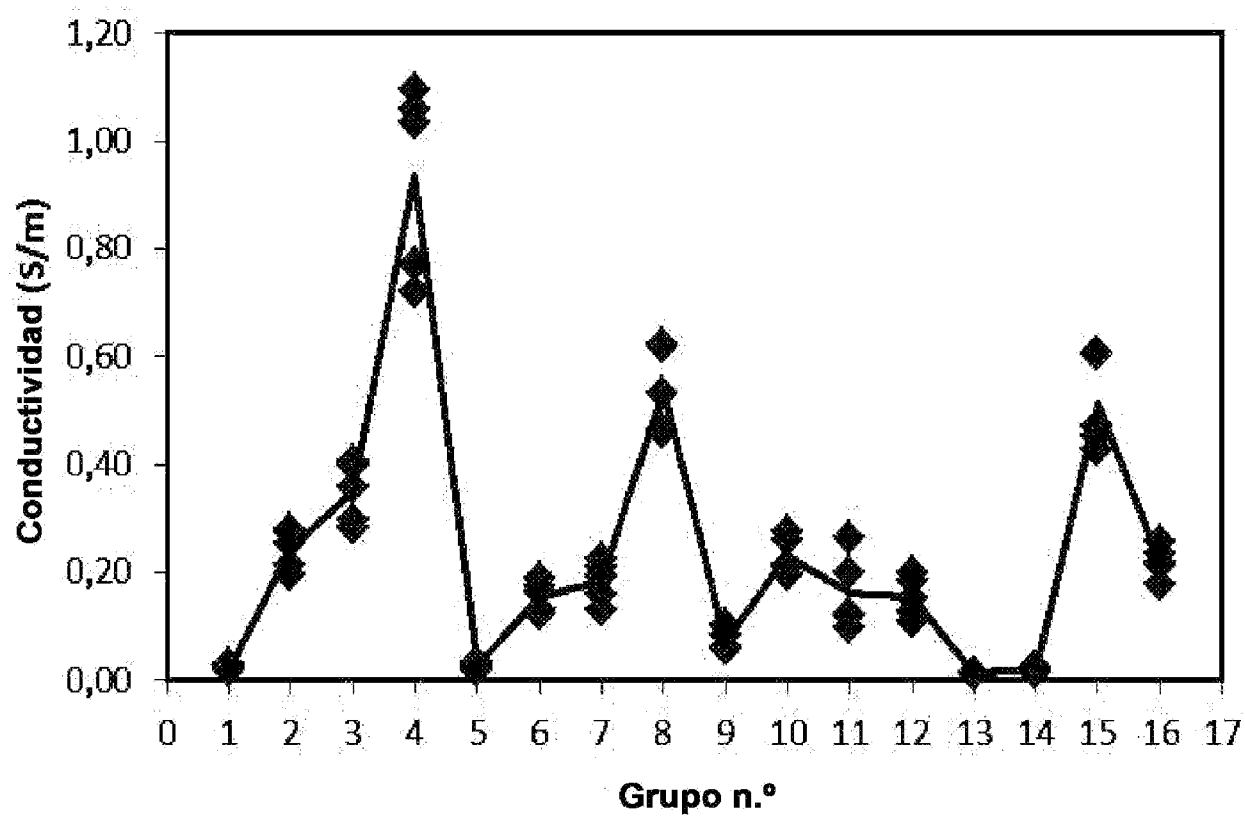


FIG. 1

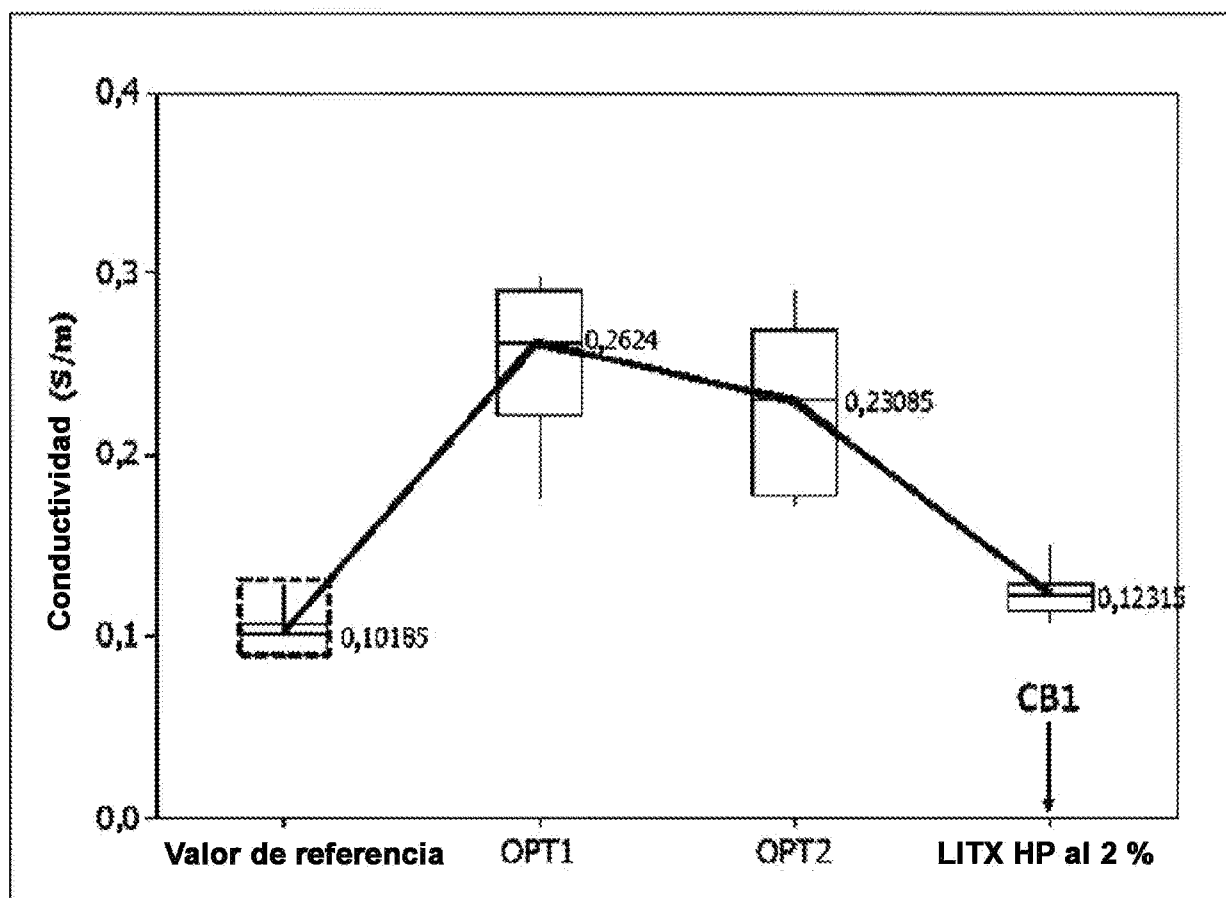


FIG. 2

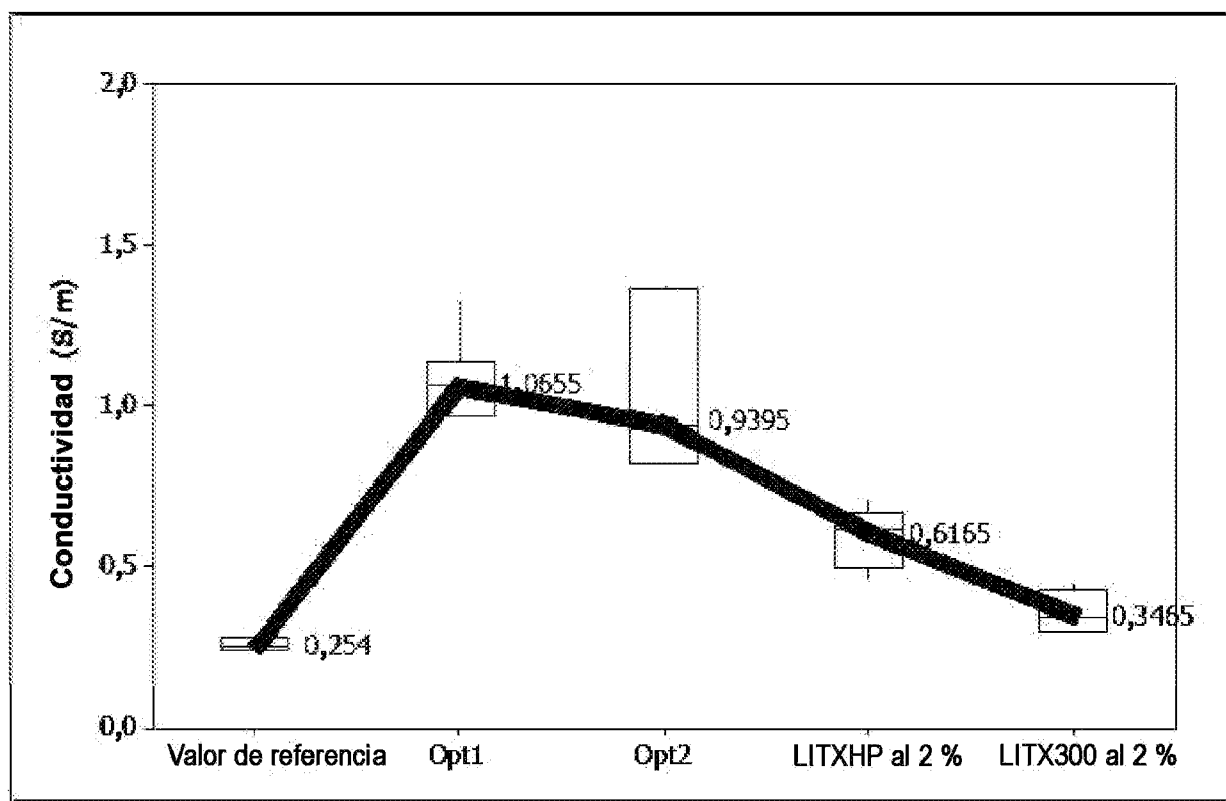


FIG. 3

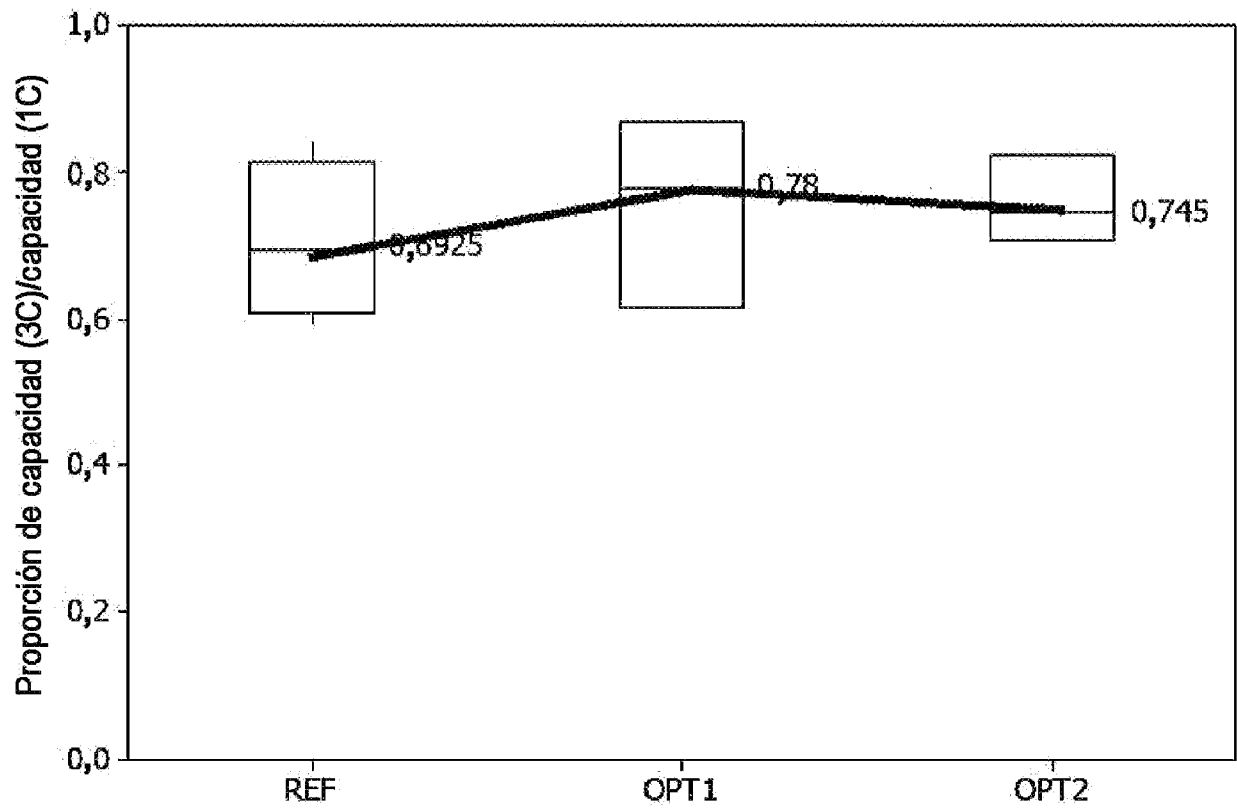


FIG. 4

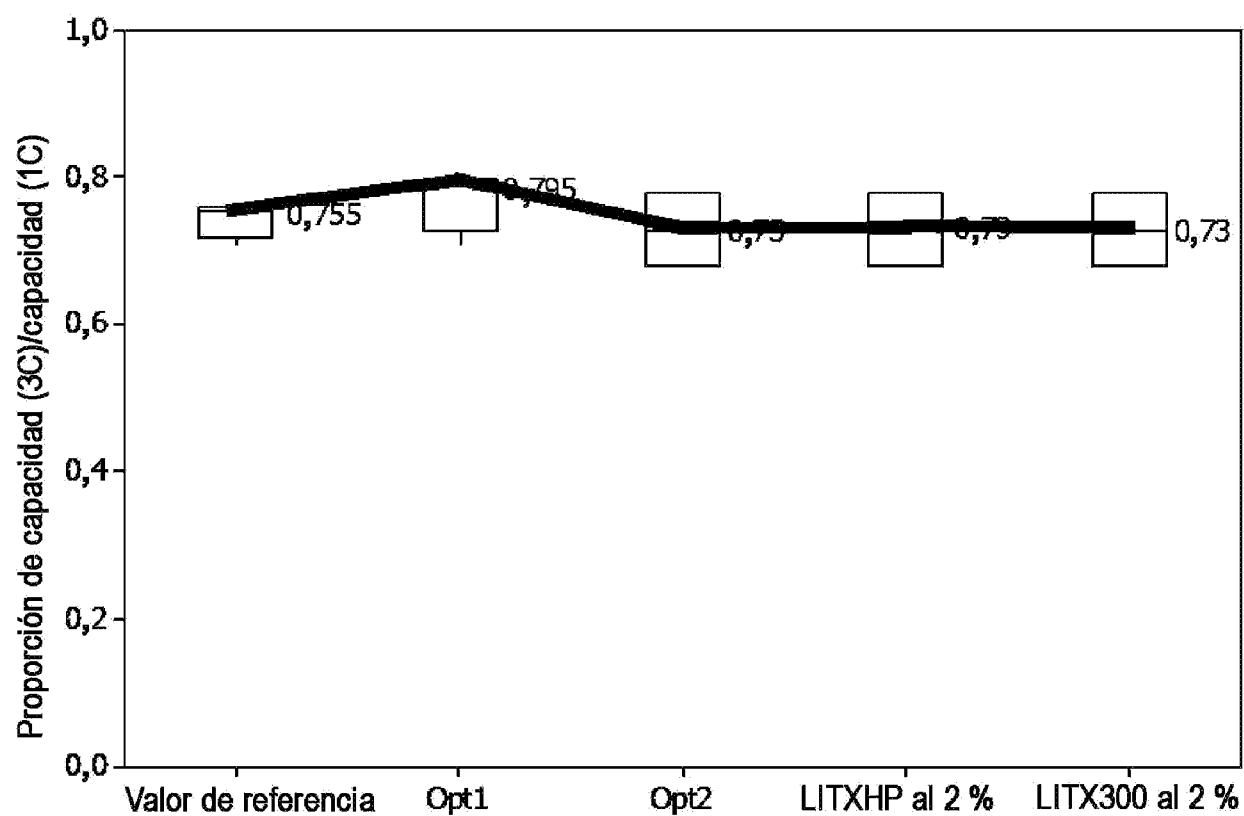


FIG. 5

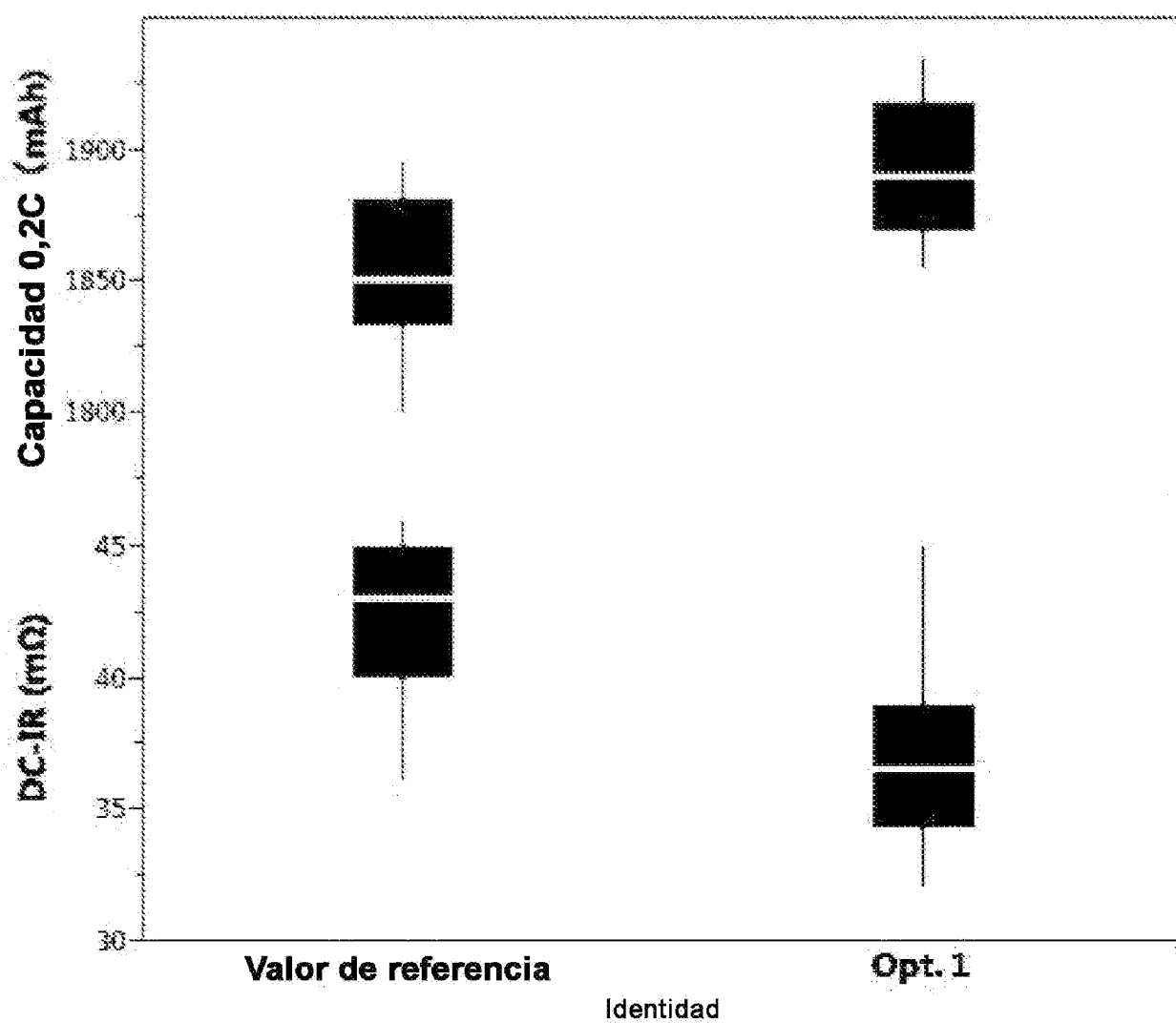


FIG. 6

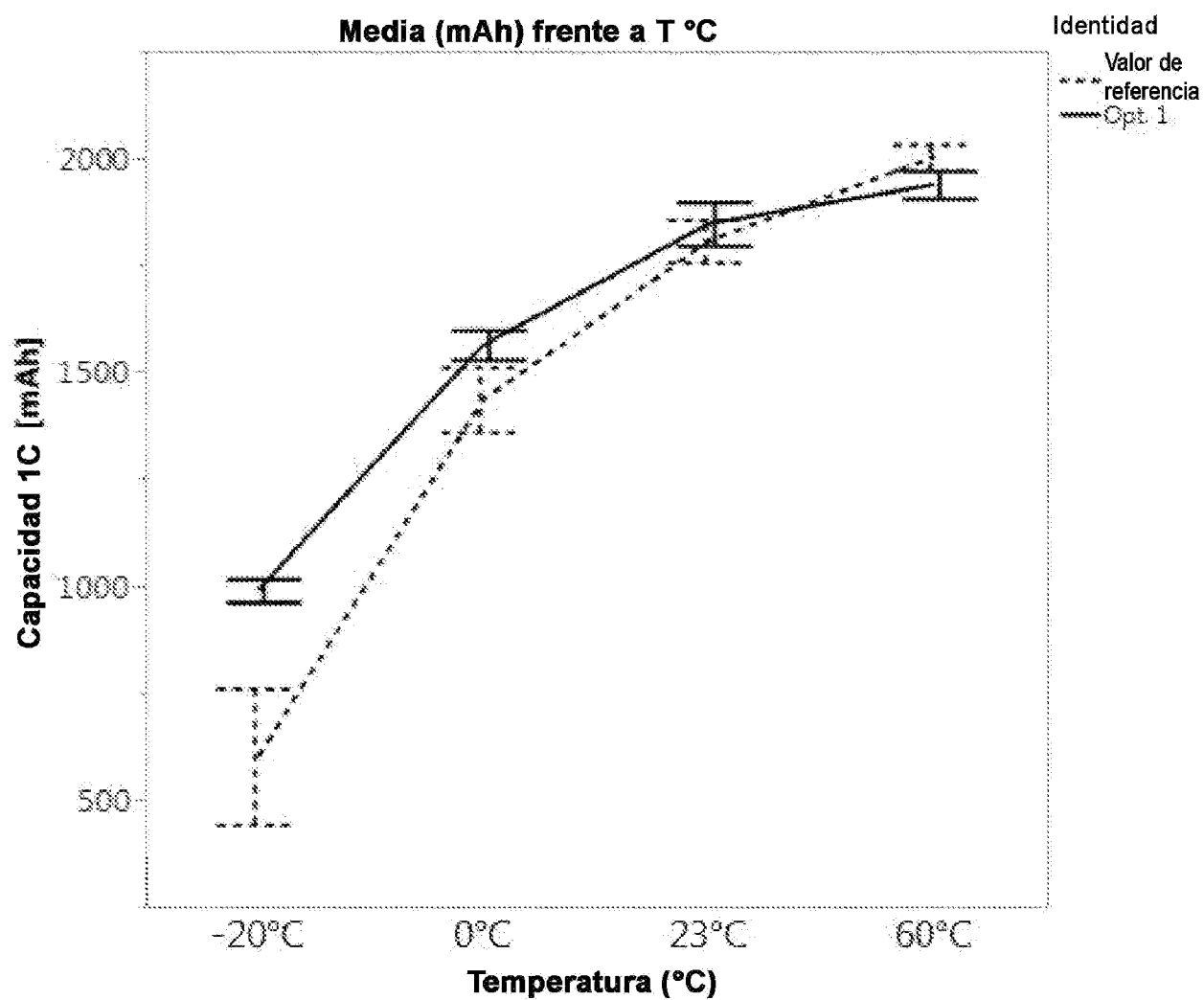


FIG. 7

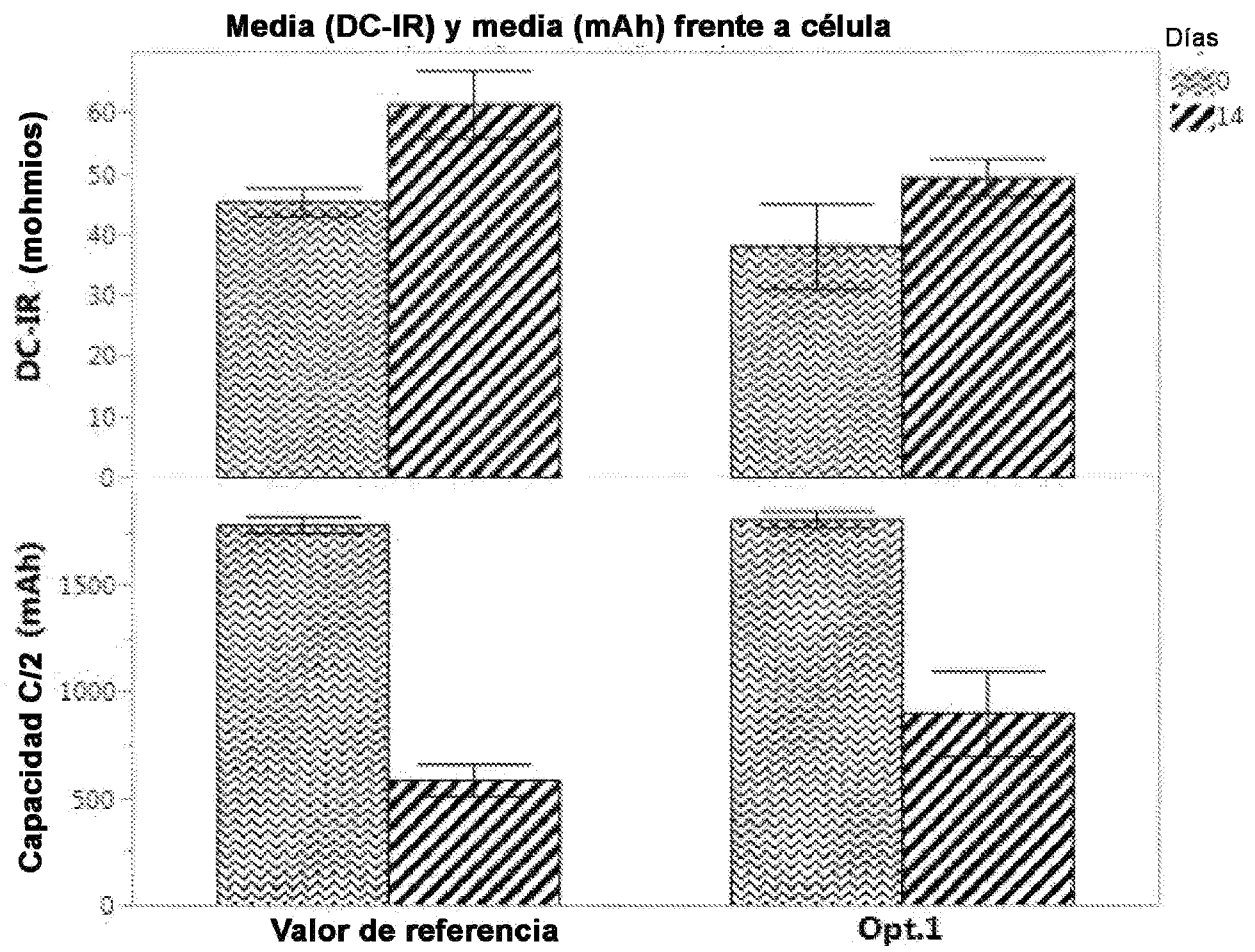


FIG. 8

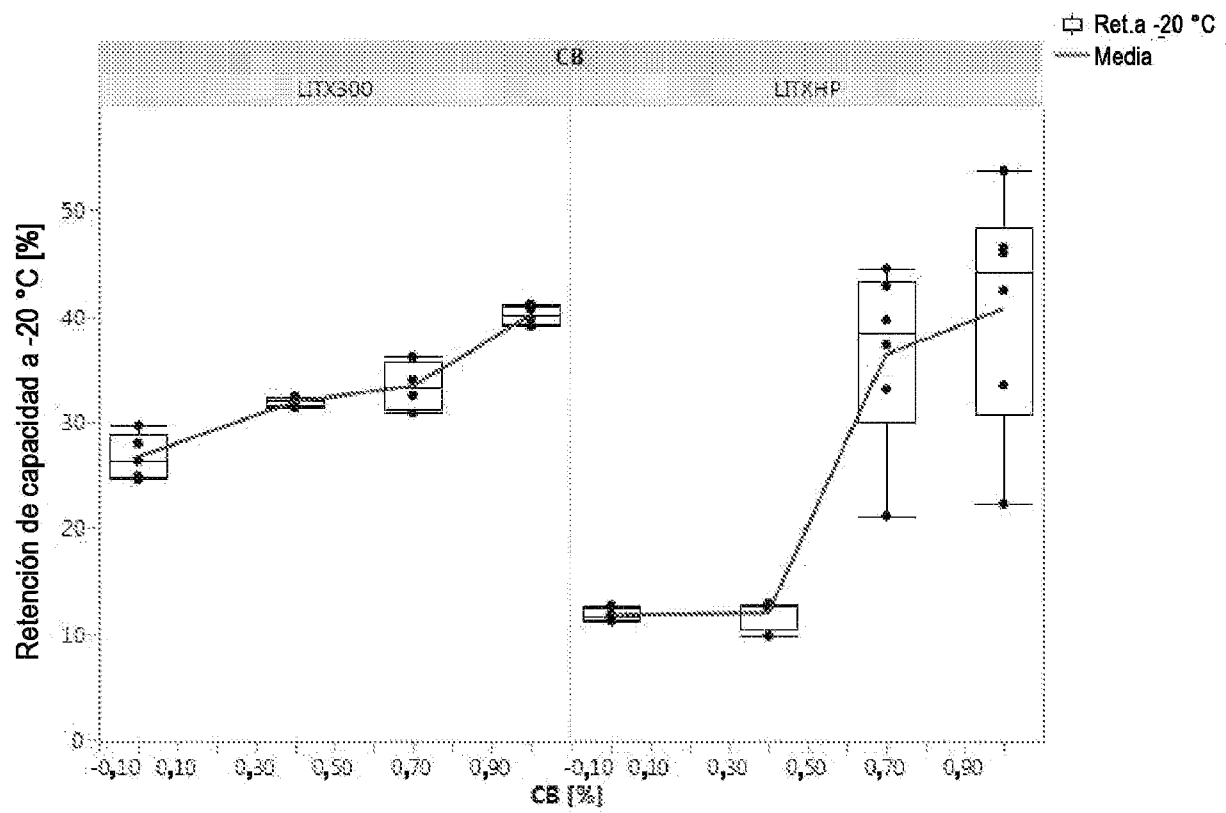


FIG. 9

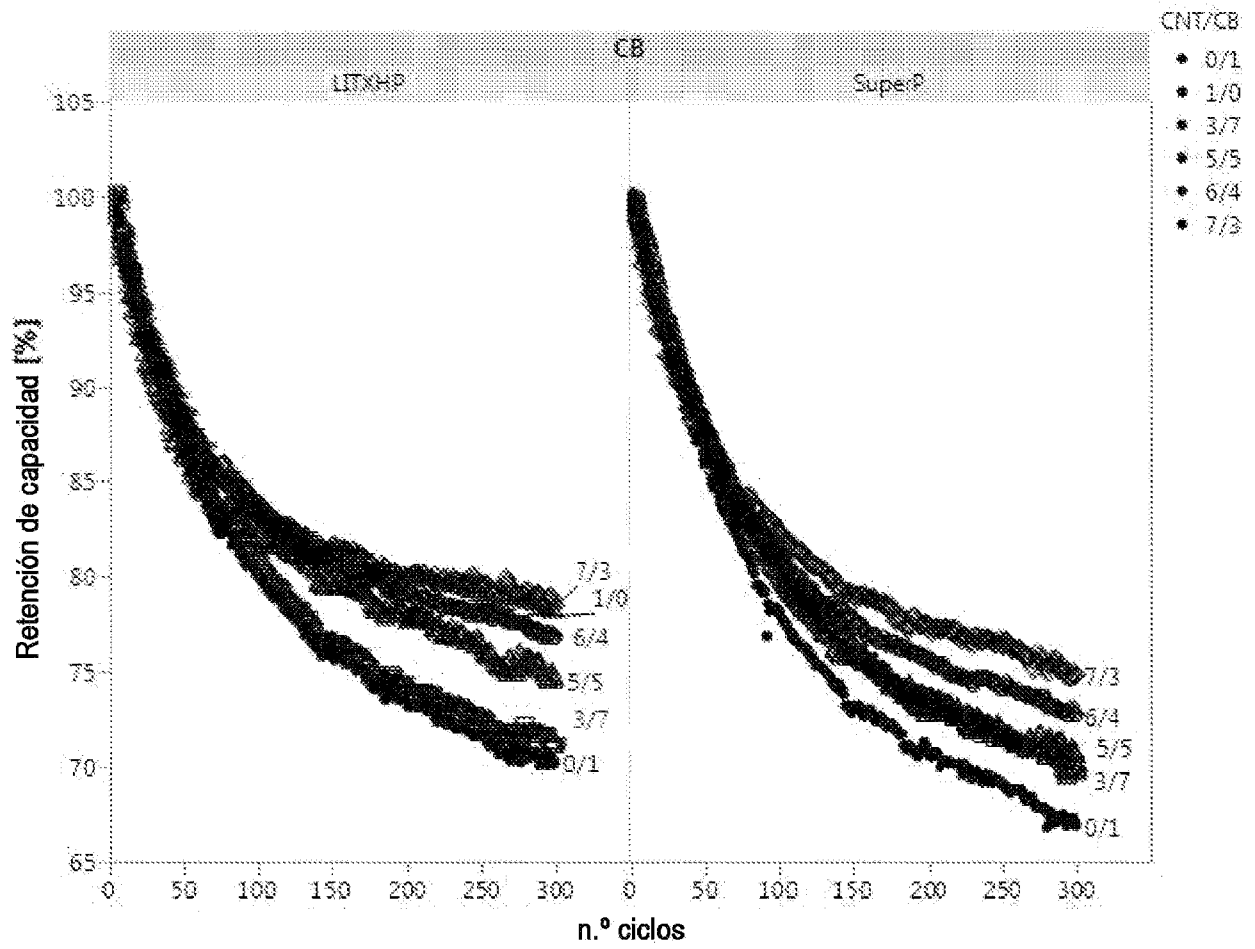


FIG. 10

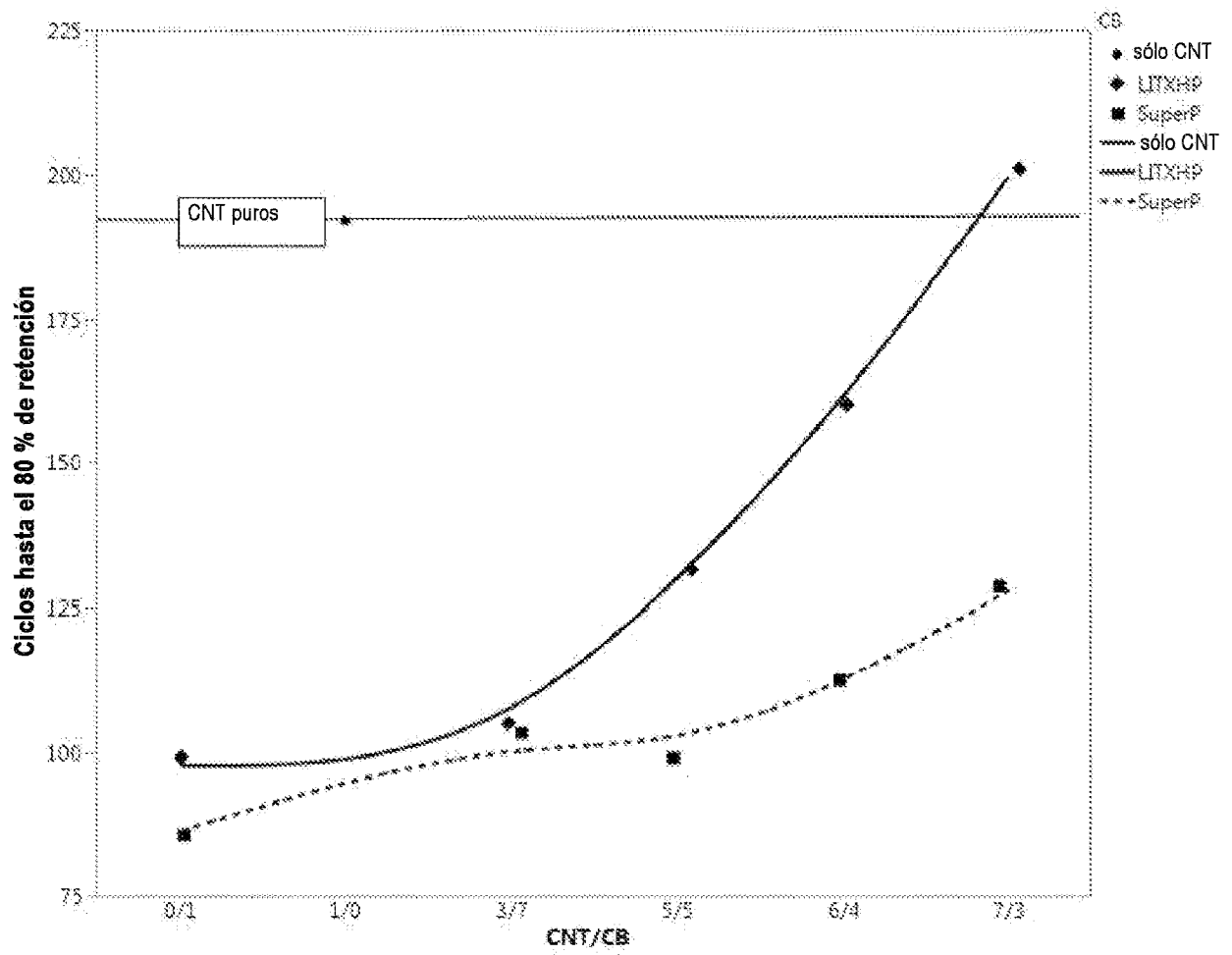


FIG. 11