

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 998 238**

51 Int. Cl.:

H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.07.2019** **PCT/EP2019/069740**
 87 Fecha y número de publicación internacional: **30.01.2020** **WO20020856**
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2019** **E 19748765 (5)**
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2024** **EP 3827470**

54 Título: **Procedimiento acuoso ecológico para obtener un cátodo de alto voltaje para baterías de litio-ion**

30 Prioridad:

24.07.2018 EP 18382557

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.02.2025

73 Titular/es:

FUNDACION CIDETEC (100.00%)
Parque Tecnológico de Guipuzkoa, Paseo
Miramón, 196
20014 Donostia-San Sebastián, ES

72 Inventor/es:

EGUIA BARRIO, AITOR;
MEATZA FERNÁNDEZ, IRATXE;
URDAMPILLETA GONZALEZ, IDOIA y
BENGOCHEA GORROCHATEGUI, MIGUEL

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 998 238 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento acuoso ecológico para obtener un cátodo de alto voltaje para baterías de litio-ion

5 **Campo técnico**

La presente divulgación se refiere al campo de las baterías recargables. En particular, se refiere a un cátodo que comprende un material activo catódico, un aditivo conductor, un espesante hidrosoluble, y un aglutinante polimérico de base agua, así como a un procedimiento para su preparación, y a una batería de litio-ion que comprende dicho cátodo.

Antecedentes de la técnica

Las baterías de litio-ion (LIB, por sus siglas en inglés) ecológicas, de bajo coste y seguras con mayores densidades de energía y potencia tienen una gran demanda para impulsar el avance de fuentes alternativas sostenibles de energía y transporte. El objetivo principal es promover la comercialización masiva de vehículos eléctricos híbridos (HEV, por sus siglas en inglés) y totalmente eléctricos (EV, por sus siglas en inglés) aumentando la densidad energética de LIB por encima de 250 Wh kg⁻¹, ampliando así la autonomía de conducción de dichos vehículos hasta valores aceptables por el consumidor.

Los enfoques para aumentar la densidad de energía de la batería incluyen el uso de materiales catódicos de alto voltaje y/o alta capacidad. La espinela LiNi_xMn_{2-x}O₄ (x = 0,2, 0,3, 0,4, 0,5) es uno de los materiales catódicos más prometedores para la próxima generación de LIB de alta energía de próxima generación a causa del alto voltaje nominal de funcionamiento debido a la oxidación reversible de Ni²⁺ a Ni³⁺ y Ni³⁺ a Ni⁴⁺ con desintercalación de iones de litio a 4,70-4,75 V vs. Li⁺/Li y una capacidad específica teórica de 146,7 mAh g⁻¹. La combinación con un ánodo de grafito u otro ánodo de alta capacidad podría igualar energías específicas superiores a 200 Wh kg⁻¹ en una configuración de celda completa. A pesar de sus atractivas propiedades debido a que evita el cobalto, es decir, bajo coste, respeto al medio ambiente y buena seguridad, la principal preocupación que limita el uso de LiNi_xMn_{2-x}O₄ es su alta reactividad en el estado completamente cargado.

Estudios recientes han demostrado que la barrera más crítica para la comercialización de baterías de litio-ion de espinela de alto voltaje es la descomposición del electrolito y las reacciones de degradación simultáneas en las interfaces electrodo/electrolito, lo que se traduce en un ciclo de vida deficiente para celdas completas de LiNi_xMn_{2-x}O₄/grafito. La selección de componentes celulares apropiados que sean estables a altos potenciales operativos es crucial para la estabilidad de los electrodos de LiNi_xMn_{2-x}O₄ durante el ciclado. Incluso el aglutinante de los electrodos, aunque electroquímicamente inactivo, desempeña un papel importante al afectar a la capacidad y al ciclo de vida de los electrodos a base de LiNi_xMn_{2-x}O₄.

Con un voltaje de descarga típico de 4,7 V (vs. Li⁺/Li), las principales reacciones de carga/descarga de LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ (LNMO) tienen lugar hasta ~4,9 V (vs. Li⁺/Li), lo que sería una ventaja si no fueran más allá del potencial de estabilidad (~4,5 V) del electrolito convencional. El electrolito no es estable frente a la oxidación a un potencial tan alto. Por lo tanto, se descompone de manera irreversible con la generación de gas y provoca una disminución significativa de la capacidad y un ciclo de vida deficiente. Adicionalmente, el Mn³⁺ en LNMO tiende a formar Mn²⁺ durante el ciclado debido a su distorsión de Jahn-Teller. Se informa que el ion Mn²⁺ tiene tendencia a disolverse en el electrolito y a depositarse aún más en la superficie del ánodo, con la consiguiente deposición que aumenta la impedancia de la batería debido a interfaces más resistivas y provoca posibles pérdidas de energía. Recientemente, Benedek y Thackeray propusieron que pequeñas cantidades de HF en el electrolito también pueden provocar la disolución del Mn. Podría explicarse puesto que el HF resultante puede acelerar la disolución de Mn y Ni a partir de LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ y, en consecuencia, diversos productos de reacción, tales como LiF, MnF₂, NiF₂, y especies orgánicas polimerizadas, se encuentran en la superficie del electrodo de LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄. Para superar este problema común, la mayoría de los autores llevaron a cabo la modificación de la superficie del material con el fin de promover la estabilización de la interfaz entre el electrolito y el electrodo. Recientemente, se han investigado varios materiales como posibles recubrimientos de los electrodos de LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄. Se han empleado recubrimientos de óxidos metálicos y polímeros como posibles materiales para evitar la disolución del manganeso. El carbono se ha explorado como aditivo para impedir la disolución, así como aumentar la conductividad electrónica. Pieczonka *et al.* (J. Phys. Chem. C 117 (2013) 15947-15957) informaron comportamientos de disolución de Mn y Ni. Tanabe *et al.* (Electrochimica Acta, 258 (2017) 1348-1355) demostraron que el recubrimiento de la superficie del cátodo es importante para inhibir la degradación del rendimiento del cátodo.

Por otra parte, recientemente, los polímeros hidrosolubles y acuosos (polímeros de base agua) han atraído mucha atención como aglutinantes para baterías de litio-ion (LIB) debido a la necesidad de materiales de bajo costo y procedimientos de fabricación de electrodos compatibles con el medio ambiente. El potencial superior aplicable para la reacción de carga/descarga de LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄, 4,9 V (vs. Li⁺/Li) es adecuado para analizar la resistencia a la oxidación electroquímica de los aglutinantes poliméricos de base agua que deben poseer una alta resistencia a la oxidación electroquímica. Sin embargo, los cátodos de óxido metálico que contienen un alto porcentaje de Ni y Mn, como LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ y también óxidos estratificados como Li[Ni_xMn_yCo_{1-x-y}]O₂ donde x>0,5 (por ejemplo, NMC532,

NMC622, NMC811) tienden a experimentar daños químicos causados por el contacto con el agua, es decir, el ion Ni^{3+} en la superficie del material de cátodo se reduce con H_2O para formar un ion Ni^{2+} . Como resultado de esta reducción, el carbonato de litio y el hidróxido de litio se forman en la superficie del material de cátodo y se disuelven en soluciones acuosas. Esto provoca la corrosión de los colectores de corriente de aluminio, especialmente en el caso de formulaciones de cátodos de base agua. La corrosión del sustrato de aluminio puede influir negativamente en el rendimiento de la celda, ya que afecta a la interfaz entre el colector de corriente y el recubrimiento, por ejemplo, creando una capa de pasivación entre ambos. Asimismo, la disolución o lixiviación de metales de transición del material activo en contacto con el agua, puede reducir la capacidad específica y, por tanto, el rendimiento electroquímico del electrodo.

Recientemente, se ha informado que los aglutinantes hidrosolubles, tales como CMC, usados en los electrodos de LNMO, mejoran el rendimiento electroquímico de los cátodos. La película protectora uniforme formada en la superficie del cátodo y la buena dispersión de los componentes del electrodo compuesto deberían reducir el contacto entre LNMO y el electrolito, suprimiendo así eficazmente la disolución de Ni y Mn en 100 ciclos incluso a alta temperatura. No obstante, el uso exclusivo de CMC como aglutinante provocó grietas durante el procedimiento de secado y, por tanto, una mala adherencia con el sustrato.

El documento US9331331 divulga la preparación de un electrodo catódico a escala de laboratorio recubriendo un colector de corriente de aluminio con una suspensión que incluye un material activo catódico, tales como LNMO, un aditivo conductor, tal como negro de carbono y un aglutinante de base agua que consiste en una mezcla de CMC y un polímero acrílico. Como ejemplo, el procedimiento de preparación de la suspensión catódica incluye: (1) mezclar, en una amasadora no burbujeante, por ejemplo, una mezcla de un 90 % en peso de LNMO con un tamaño de partícula promedio de 5 micrómetros y un 5 % en peso de negro de carbono a 150 rpm durante 15 minutos; (2) añadir un 2 % en peso de CMC, un 3 % en peso de poliacrílico SX-50 y suficiente agua para lograr un contenido de sólidos final de alrededor del 50-55 % en peso; y (3) mezclar la mezcla final a 150 rpm durante otros 15 minutos. Se afirma que el recubrimiento de LNMO no muestra grietas y tiene buena adhesión en el sustrato de Al con cargas de hasta $4,0 \text{ mg/cm}^2$ (es decir, $0,5 \text{ mAh/cm}^2$). Sin embargo, se espera que una cantidad significativa de manganeso y níquel se disuelva en el agua de la suspensión, particularmente cuando se intenta ampliar el procedimiento para obtener una batería comercial, con la consiguiente pérdida de material activo catódico y reducción de la capacidad del cátodo.

Uno de los principales retos de trabajar con este tipo de cátodos en un medio acuoso frente a los producidos convencionalmente en un medio orgánico es cómo solucionar el problema de la disolución en agua de los metales manganeso y níquel durante el procedimiento de fabricación, a la vez que se obtiene una suspensión proporcionando un recubrimiento homogéneo. El procedimiento de preparación de electrodos parece ser crucial para el rendimiento electroquímico de los electrodos de $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ fabricados en agua, especialmente cuando se fabrican baterías industriales reales y eficaces.

En vista de lo que se ha descrito anteriormente, la provisión de procedimientos industrialmente escalables para la preparación de cátodos sin compuestos orgánicos volátiles como disolventes, que evitan eficazmente la disolución del material activo catódico, permitiendo así la fabricación de baterías con mejores rendimientos, representaría un gran paso adelante en el desarrollo de dispositivos de almacenamiento de energía de próxima generación.

Sumario de la invención

Los inventores se han dado cuenta de que al llevar a cabo el procedimiento divulgado en el presente documento, que implica un orden específico y tiempos específicos para la incorporación de los diferentes componentes para formar una suspensión acuosa que servirá para obtener una capa activa de un cátodo, permite obtener cátodos que pueden usarse para la fabricación de baterías con mejores rendimientos, particularmente con una capacidad específica mejorada.

En concreto, los inventores han descubierto que al preparar una predispersión de negro de carbono como material conductor en una solución acuosa de un espesante hidrosoluble (tal como una solución acuosa de CMC), posteriormente, agregando por un tiempo limitado un material activo catódico (como $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ donde x es 0,2, 0,3, 0,4 o 0,5) y, finalmente, añadiendo durante un tiempo limitado un aglutinante polimérico de base agua (tal como un aglutinante polimérico acrílico) a la dispersión, se obtiene una suspensión que permite obtener un recubrimiento catódico con una homogeneidad particularmente alta y una carga elevada, sin detrimento de las propiedades mecánicas y/o electroquímicas del electrodo. En concreto, cuando se usa un material activo catódico que contiene Ni y Mn, el procedimiento permite minimizar la disolución de manganeso y níquel. Como consecuencia, se puede obtener un cátodo con un rendimiento electroquímico especialmente bueno y adecuado para la fabricación de una batería.

La presente divulgación se refiere a un cátodo para una batería de litio-ion que comprende un sustrato conductor en forma de una lámina que tiene dos lados, donde al menos uno de los dos lados está recubierto con una capa activa, donde la capa activa comprende un espesante hidrosoluble, un aditivo conductor, un aglutinante polimérico de base agua y una cantidad igual o superior a 10 mg/cm^2 /lado de un material activo catódico, donde el material activo catódico es $LiNi_xMn_{2-x}O_4$ donde x se selecciona de 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5, y el cátodo tiene una capacidad específica de 120 a 147 mAh/g de material activo, y es capaz de mantener un voltaje de descarga promedio de 4,7 V vs. Li/Li^+ , analizado a

una tasa C/5.

Un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un cátodo para una batería de litio-ion que comprende un sustrato conductor en forma de una lámina que tiene dos lados, donde al menos uno de los dos lados está recubierto con una capa activa, donde la capa activa comprende una cantidad igual o superior a 10 mg/cm² de un material activo catódico, comprendiendo el procedimiento:

a) preparar una primera dispersión acuosa disolviendo de un 2 a un 3 % en peso de espesante hidrosoluble en agua y luego añadiendo con agitación de un 4 a un 6 % en peso de un aditivo conductor y;

b) añadir de un 89 a un 91 % en peso de un material activo catódico a la primera dispersión acuosa con agitación con el fin de obtener una segunda dispersión acuosa, donde el material activo catódico es LiNi_xMn_{2-x}O₄ donde x se selecciona entre 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5;

c) añadir de un 2 a un 3 % en peso de un aglutinante polimérico de base agua a la segunda dispersión con agitación con el fin de obtener una suspensión;

d) recubrir con la suspensión al menos un lado del sustrato conductor para obtener un sustrato conductor recubierto; y

e) secar el sustrato conductor recubierto con el fin de formar una capa activa en al menos un lado del sustrato conductor;

donde el agua añadida en las etapas (a), (b) y (c) es tal que la suspensión en la etapa (c) tiene un contenido de sólidos final de un 40 a un 55 % en peso; y donde el material activo catódico está en contacto con el agua tanto en la etapa b) como en la etapa c) durante un tiempo tal que el níquel se disuelve en una cantidad igual o inferior a 0,27 ppm, y el manganeso se disuelve en una cantidad igual o inferior a 0,14 ppm.

Al realizar las etapas mencionadas en los tiempos especificados, se evita la formación de agregados y la pérdida de capacidad específica del material activo catódico debido a la disolución del metal.

Un segundo aspecto de la invención se refiere al cátodo que se puede obtener mediante el procedimiento definido anteriormente y a continuación en el presente documento.

Sorprendentemente, como se puede ver en los ejemplos, integrando varios de estos cátodos, puede fabricarse una celda basada en grafito/material activo catódico con un diseño de bolsa que tiene una alta densidad de energía y estabilidad de carga de hasta 4,9 V, mostrando un rendimiento particularmente bueno durante el ciclado.

Un tercer aspecto de la invención se refiere a una batería de litio-ion que comprende un cátodo como se ha definido anteriormente, un ánodo, un separador, y un electrolito adecuado interpuesto entre el cátodo y el ánodo.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra las imágenes de SEM de un electrodo preparado en un medio acuoso usando LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ como material activo catódico con un 91 % en peso de LNMO, un 4 % en peso de negro de carbono, un 2 % en peso de CMC y 3 % en peso de látex aglutinante de base agua de tipo poliacrilato con 500 (a), 1000 (b), 2000 (c) y 10.000 (d) aumentos.

La Fig. 2 muestra la capacidad de tasa de la muestra de electrodo catódico de LNMO de mejor rendimiento, S6, a tasas C/5, C/2, 1C, 2C, 5C, 8C y 10C.

La Fig. 3 muestra la carga-descarga galvanostática a diferentes tasas: C/20, C/2 y 1C (a) y una capacidad de tasa de un grafito/LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ en un formato de celda botón CR2025 con la formulación óptima (S10) que tiene la siguiente composición: un 89,5 % en peso de LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄, un 6,0 % en peso de negro de carbono, un 2,5 % en peso de carboximetilcelulosa y un 2,0 % en peso de aglutinante.

La Fig. 4 muestra las pruebas electroquímicas de una celda de bolsa de 1 Ah: ciclos de formación por carga-descarga galvanostática a una tasa C/20 y C/10 (a), prueba de potencia con impulsos crecientes de corriente de 30 s hasta 3,4 A (b) y ciclo de vida a 0,5 A (c).

Descripción detallada de la invención

En aras de la comprensión, se incluyen las siguientes definiciones y se espera que se apliquen a lo largo de la descripción, reivindicaciones y dibujos.

Como se utiliza en el presente documento, el término "carga" (de un electrodo) se refiere a la cantidad de material activo catódico por área unitaria de un electrodo. La carga se mide en mg/cm² o mAh/cm² y normalmente es proporcional al espesor antes del calandrado. En el contexto de la presente divulgación, como ejemplo, el material activo catódico es LiNi_xMn_{2-x}O₄ donde x se selecciona de 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5, particularmente LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ (LNMO).

Como se utiliza en el presente documento, la expresión "de base agua" significa que el aglutinante es capaz de formar una solución o dispersión acuosa en un disolvente o fluido portador que comprende principalmente agua.

Como se utiliza en el presente documento, "calandrado" se refiere a un procedimiento de alisado y compresión de un material durante la producción haciendo pasar una única hoja continua a través de varios pares de rodillos a temperatura ambiente o superior.

5 La expresión "tamaño de partícula", como se utiliza en el presente documento, se refiere al diámetro, independientemente de la forma real de la partícula. El término "diámetro", como se utiliza en el presente documento, significa el diámetro equivalente de la esfera, es decir, el diámetro de una esfera que tiene el mismo patrón de difracción, cuando se mide por difracción láser, que la partícula. El diámetro de las partículas se puede medir mediante un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FE-SEM, ULTRA plus ZEISS). Se colocaron muestras de electrodos a base de LNMO para imágenes de SEM sobre una cinta adhesiva conductora de carbono adherida al portamuestras de SEM correspondiente. El tamaño promedio y la distribución de tamaños se pueden calcular midiendo las dimensiones de una cantidad representativa de partículas mediante esta técnica usando el software SMARTSEM de ZEISS.

15 La expresión "tasa C", como se utiliza en el presente documento, se refiere a una medida de la velocidad a la que se descarga una batería en relación con su capacidad máxima. Una tasa 1C significa que la corriente de descarga descargará toda la batería en 1 hora.

20 La expresión "capacidad específica" se refiere a la cantidad de carga almacenada y suministrada (A h) para un peso del material activo del electrodo, normalmente expresado en mAh/g, donde g se refiere a los g de material activo.

25 El término "porcentaje (%) en peso" de los componentes del cátodo de uno o más de estos componentes en las soluciones o suspensiones obtenidas para preparar el cátodo se refiere al porcentaje de cada uno de los ingredientes con relación al peso total de la capa activa, salvo que se especifique lo contrario. Como ejemplo, del 2 al 3 % en peso de espesante hidrosoluble y del 4 al 6 % en peso de un aditivo conductor usados para preparar una primera dispersión acuosa; del 89 al 91 % en peso de un material activo catódico añadido a la primera dispersión acuosa para obtener una segunda dispersión acuosa; y del 2 al 3 % en peso de un aglutinante polimérico de base agua añadido a la segunda dispersión con el fin de obtener una suspensión, se refieren al peso total del espesante hidrosoluble, del aditivo conductor, del material activo catódico y del aglutinante polimérico de base agua.

35 Como se utiliza en el presente documento, los artículos indefinidos "un" y "uno/a" son sinónimos de "al menos uno/a" o "uno/a o más". A menos que se indique de otro modo, los artículos definidos usados en el presente documento, tales como "el/la", también incluyen el plural del sustantivo.

40 Como se ha mencionado anteriormente, la presente divulgación se refiere a un cátodo para una batería de litio-ion que comprende un sustrato conductor en forma de una lámina que tiene dos lados, donde al menos uno de los dos lados está recubierto con una capa activa, donde la capa activa comprende una cantidad igual o superior a 10 mg/cm²/lado de un material activo catódico, donde el material activo catódico es LiNi_xMn_{2-x}O₄ donde x se selecciona de 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5, y el cátodo tiene una capacidad específica de 120 a 147 mAh/g de material activo, y es capaz de mantener un voltaje de descarga promedio de 4,7 V vs. Li/Li⁺, analizado a una tasa C/5.

En una realización, el sustrato conductor está recubierto por ambos lados con la capa activa.

45 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la cantidad de material activo catódico es de 10 a 20 mg/cm²/lado.

50 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la capa activa no comprende ningún aditivo de sal de Li (tal como difluorofosfato de litio o monofluorofosfato de litio) aparte del material activo catódico.

55 En otra realización del cátodo de la presente divulgación, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el material activo catódico es LiNi_xMn_{2-x}O₄ donde x se selecciona de 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5, particularmente LNMO, y el cátodo tiene una capacidad específica de 120 a 147 mAh/g de material activo, y es capaz de mantener un voltaje de descarga promedio de 4,7 V versus Li/Li⁺ a una tasa C/5.

60 Como se ha mencionado anteriormente, la capa activa comprende además un espesante hidrosoluble, un aditivo conductor, y un aglutinante polimérico de base agua. En concreto, el espesante hidrosoluble está en una cantidad de un 2 a un 3 % en peso, el aditivo conductor está en una cantidad de un 4 a un 6 % en peso, el material activo catódico está en una cantidad de un 89 a un 91 % en peso, el aglutinante polimérico de base agua está en una cantidad de un 2 a un 3 % en peso en relación con el peso total del espesante hidrosoluble, del aditivo conductor, del material activo catódico y del aglutinante polimérico de base agua.

65 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el aglutinante polimérico de base agua es un aglutinante que tiene una Tg inferior a 120 °C,

particularmente de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ o una T_m inferior a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, particularmente de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, y siendo estable por encima de un voltaje de $4,6\text{ V}$ vs. Li/Li^+ . De manera más particular, el aglutinante polimérico de base agua se selecciona del grupo que consiste en poli(acrilato), polimetacrilato, poli(acrilato fluorado), poli-N,N-dimetilacrilamida, polímero de poli(acrilonitrilo-co-acrilamida), ácido poli(acrílico) (PAA), poli(acetato de vinilo) (PVAc), poli(ácido láctico) (PLA), ácido polisuccínico, ácido polifórmico, ácido polivinilsulfónico, copolímero de flúor y acrílico (ACP), copolímero vinílico-acrílico, aglutinante polimérico (met)acrílico y copolímeros y mezclas de los mismos, o sales tales como poli(ácido acrílico sódico) (NaPAA), poli(acrilato de sodio), poli(acrilato de potasio), poli(acrilato de litio). En concreto, el aglutinante de base agua es un polímero acrílico.

10 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el espesante hidrosoluble se selecciona del grupo que consiste en polisacáridos tales como quitosano, carboximetil quitosano, celulosa, carboximetilcelulosa sódica y alginato sódico; goma xantana, goma guar, y gelatina. En concreto, el espesante hidrosoluble en agua es carboximetilcelulosa.

15 En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el aditivo conductor es negro de carbono.

También como se ha mencionado anteriormente, un primer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un cátodo para una batería de litio-ion como se ha definido anteriormente, teniendo el cátodo una carga superior a $10\text{ mg/cm}^2/\text{lado}$, comprendiendo el procedimiento preparar una primera dispersión acuosa de un aditivo conductor en una solución acuosa de un espesante hidrosoluble; añadir un material activo catódico a la primera dispersión acuosa con agitación con el fin de obtener una segunda dispersión acuosa; añadir un aglutinante flexible de base agua a la segunda dispersión con agitación con el fin de obtener una suspensión; recubrir al menos un lado del sustrato conductor con la suspensión para obtener un sustrato recubierto; y secar el sustrato recubierto con el fin de formar una capa activa de cátodo sobre el sustrato conductor, es decir, con el fin de obtener el cátodo final. La composición del recubrimiento es de un 2 a un 3 % en peso de espesante hidrosoluble, de un 4 a un 6 % en peso de aditivo conductor, de un 89 a un 91 % en peso de material activo catódico, y de un 2 a un 3 % en peso de aglutinante polimérico de base agua, siendo los porcentajes en peso con respecto al peso total de espesante hidrosoluble, del aditivo conductor, del material activo catódico y del aglutinante polimérico de base agua. Habitualmente, el pH final de la suspensión obtenida es de 8 a 9.

En una realización del procedimiento de la presente divulgación, el agua añadida en las etapas (a), (b) y (c) es tal que la suspensión en la etapa (c) tiene un contenido de sólidos final de un 45 a un 50 % en peso, particularmente de un 45 % en peso.

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, del procedimiento de la presente divulgación, la cantidad de material activo catódico es de 10 a $20\text{ mg/cm}^2/\text{lado}$.

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el procedimiento no comprende añadir ningún aditivo de sal de Li (tal como difluorofosfato de litio o monofluorofosfato de litio) además del material activo catódico, con el fin de compensar las pérdidas de este último debido a su disolución parcial en agua.

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el sustrato conductor está recubierto por ambos lados con la capa activa.

Ejemplos de un sustrato conductor adecuado para la preparación del cátodo de la presente divulgación incluyen, sin limitación, papel de aluminio al 99,5 % o papel de aluminio recubierto de carbono, láminas de acero inoxidable u otros metales, y mallas con alta conductividad eléctrica y estables hasta 5 V vs. Li^+/Li .

La preparación de la primera dispersión acuosa se lleva a cabo añadiendo el aditivo conductor, tal como el negro de carbono, a la solución acuosa de espesante hidrosoluble, tal como una solución acuosa de CMC. La dispersión se obtiene con agitación durante un tiempo apropiado, generalmente para permitir la dispersión homogénea del aditivo conductor, lo que significa que no hay aglomeración perjudicial de partículas. Como ejemplo, un tiempo de hasta 2 horas es suficiente para obtener una dispersión homogénea.

De ese modo, en otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la dispersión de la etapa a) es una dispersión homogénea, lo que significa que la dispersión no contiene partículas aglomeradas.

La expresión "partículas aglomeradas" significa dos o más partículas que forman un aglomerado. La expresión "partículas no aglomeradas" significa dos o más partículas que no están asociadas físicamente entre sí.

La agitación en la etapa b), es decir, en la preparación de la segunda dispersión acuosa después de la adición del material activo catódico, puede durar hasta 3 horas. La agitación en la etapa c), es decir, después de añadir el

aglutinante flexible de base agua (tal como polímero acrílico) a la segunda dispersión, puede durar hasta 1 hora. De ese modo, como ejemplo, el tiempo que el material activo catódico puede estar en contacto con el agua es de hasta 4 horas. Este tiempo puede variar dependiendo de la escala del procedimiento y debe tomarse sólo como referencia, lo importante es minimizar la disolución de níquel y manganeso del material activo catódico. De ese modo, el tiempo que el material activo catódico está en contacto con el agua en la segunda dispersión acuosa y en la suspensión debe limitarse de modo que el níquel se disuelva en una cantidad igual o inferior a 0,27 ppm, y el manganeso se disuelva en una cantidad igual o inferior a 0,14 ppm. La cantidad de níquel y manganeso disuelta se determina en la dispersión final, es decir, la suspensión de la etapa c), que tiene un contenido de sólidos final de un 40 a un 55 % en peso, de un 45 a un 50 % en peso o de un 45 % en peso. Las mediciones de la solución recuperada después de filtrar el sólido se llevaron a cabo mediante espectroscopia de emisión con plasma acoplado inductivamente (IGP, por sus siglas en inglés).

En una realización particular, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el procedimiento no comprende ninguna etapa de lavado de polvo con agua, particularmente con agua a un pH de 8 a 10.

El secado de la etapa e) se lleva a cabo con el fin de eliminar el disolvente. En una realización del procedimiento divulgado anteriormente, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el secado de la capa activa de cátodo se realiza a una temperatura de 60 a 80 °C, particularmente a 70 °C, durante 3 a 15 minutos, particularmente durante menos de 10 min. Particularmente, el secado se realiza a 80 °C durante 6 min por convección de aire. El secado se puede realizar en un horno tal como un horno de convección.

Al llevar a cabo el procedimiento a las temperaturas mencionadas y en tiempos de secado tan cortos, no sólo no se produce ningún efecto perjudicial sobre las propiedades de la capa activa del cátodo final (tal como en términos de cohesión y adhesión de la capa activa al sustrato), sino que se obtiene un cátodo con un rendimiento electroquímico particularmente bueno. De ese modo, el procedimiento divulgado en el presente documento permite obtener una capa activa de cátodo hecha de un material que tiene una estructura singular (en términos de, por poner un ejemplo, homogeneidad, tamaño de partícula, y morfología), lo que confiere al cátodo propiedades electroquímicas especialmente buenas.

Como ejemplo, el material activo catódico tiene un tamaño de partícula de 1 a 10 µm, particularmente de 1-4 µm.

En otra realización del procedimiento de la presente divulgación, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el aglutinante polimérico de base agua es un aglutinante que tiene una Tg inferior a 120 °C, particularmente de -60 °C a 120 °C o una Tm inferior a 120 °C, particularmente de 60 °C a 120 °C, y siendo estable por encima de un voltaje de 4,6 V vs. Li⁺/Li. De manera más particular, el aglutinante polimérico de base agua se selecciona del grupo que consiste en poliacrilato, polimetacrilato, poliacrilato fluorado, poli-N,N-dimetilacrilamida, polímero de poli(acrilonitrilo-co-acrilamida), ácido poliacrílico (PAA), poli(acetato de vinilo) (PVAc), poli(ácido láctico) (PLA), ácido polisuccínico, ácido polifórmico, ácido polivinilsulfónico; copolímero de flúor y acrílico (ACP), copolímero vinílico-acrílico, aglutinante polimérico (met)acrílico, y copolímeros y mezclas de los mismos o sales tales como poli(ácido acrílico sódico) (NaPAA), poliacrilato de sodio, poliacrilato de potasio, poliacrilato de litio. En concreto, el aglutinante de base agua es un polímero acrílico.

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el material activo catódico es LiNi_xMn_{2-x}O₄ donde x se selecciona de 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5. En concreto, el material activo catódico es LiNi_xMn_{1,5}O₄ (LNMO).

En otra realización particular, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la relación en peso de un espesante hidrosoluble respecto a un aglutinante de base agua es de 0,6:1 a 1:1,5. En concreto, de 0,7:1 a 1:1. De manera más particular, el espesante hidrosoluble es CMC y el aglutinante de base agua es polímero acrílico.

Una vez seca, la capa de recubrimiento se puede calandrar con el fin de obtener una capa fina y uniforme que tenga la densidad y porosidad adecuadas, proporcionando así un rendimiento de la batería más fiable. Asimismo, una capa activa de cátodo más densa permite colocar el mismo material activo catódico en la batería pero en un volumen menor, aumentando de este modo la densidad de energía volumétrica de la batería.

De ese modo, en otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la densidad de la capa activa es de 1,9 a 3,0 g/cm³, particularmente de 2,0 a 2,5 g/cm³.

También forma parte de la invención un cátodo obtenible mediante el procedimiento definido anteriormente. Todas las realizaciones particulares del procedimiento son también realizaciones particulares del cátodo que se pueden obtener mediante dicho procedimiento.

El cátodo obtenible mediante el procedimiento definido anteriormente, especialmente recubierto por ambos lados, se puede usar en la fabricación de una celda de batería de litio-ion como demostrador de celdas escalables y de gran escala (es decir, 40-50 Ah). De ese modo, como se comentó anteriormente, también forma parte de la invención una batería de litio-ion que comprende un cátodo como se ha definido anteriormente o se puede obtener mediante el

5 procedimiento definido anteriormente, un ánodo, un separador, y un electrolito adecuado interpuesto entre el cátodo y el ánodo. Ventajosamente, la batería de litio-ion de la presente divulgación puede funcionar a tasas de corriente de hasta 5C y recuperar su capacidad nominal después de algunos ciclos a tasas elevadas.

10 Como ejemplo, la batería de litio-ion en forma de una celda de bolsa puede contener de 4 a 33 cátodos, y el mismo número más un ánodo. En concreto, se puede obtener una batería de litio-ion de 1 Ah en forma de celda de bolsa ensamblando de 5 a 9 cátodos como se ha definido anteriormente, junto con el mismo número más uno de los ánodos, e interponiendo entre los cátodos y los ánodos un separador poroso de poliolefina adecuado y un electrolito.

15 En la batería de litio-ion como se ha definido anteriormente, el ánodo puede comprender típicamente grafito como material activo, que se puede preparar a partir de suspensiones anódicas de base agua que contienen un 94 % en peso de grafito o más, hasta un 2 % en peso de negro de carbono y hasta un 2 % en peso de CMC y un 2 % en peso de látex de caucho de estireno-butadieno (SBR) como aglutinantes.

20 Ejemplos de electrolitos adecuados para baterías de litio-ion incluyen, sin limitación, LiPF_6 1,0 M en una relación 1:1, 1:2 o 3:7 de carbonato de etileno (EC) y carbonato de etilmetilo (EMC); LiPF_6 1,0 M en carbonato de etileno (CE): carbonato de dimetilo (DMC); LiPF_6 1,0 M en carbonato de etileno (EC):carbonato de propileno (PC):carbonato de dimetilo (DMC); y sus combinaciones con aditivos como hasta un 2 % en peso de carbonato de vinilideno (VC), carbonato de fluoroetileno (FEC) o anhídrido succínico (SA).

25 A lo largo de toda la descripción y en las reivindicaciones la palabra "comprender" y variaciones de la misma, no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. De manera adicional, la palabra "comprender" abarca el caso de "consistir en". Los objetos adicionales, ventajas y características de la invención serán evidentes para los expertos en la materia tras examinar la descripción o pueden aprenderse poniendo en práctica la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no se pretende que sean

30 limitantes de la presente invención. Los signos de referencia relacionados con los dibujos y puestos entre paréntesis en una reivindicación son únicamente para intentar aumentar la inteligibilidad de la reivindicación y no deben interpretarse como limitantes del alcance de la reivindicación. De manera adicional, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas descritas en el presente documento.

35 Ejemplos

Materiales

40 $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO, NANOMYTE® SP-10 de NEI Corporation), usado para preparar el electrodo positivo, presenta la estructura cristalográfica cúbica Fd-3m con un tamaño de partícula primaria de 300 nm, área superficial de 2-3 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ y densidad de golpecito de 1-1,5 g cm^{-3} . Se usaron como aglutinantes carboximetilcelulosa sódica (CMC, Walocel™ CRT 2000 PA, Dow Wolff Cellulosics), látex de base agua de tipo poliacrilato (40 % en peso de sol) y látex de caucho de estireno-butadieno (SBR) de calidad para batería (TRD102A 48 % en peso de sol., JSR micro). Se usó látex aglutinante de poliacrilato tal como se recibió. Se usó negro de carbono C-ENERGY™ Super C45 (denominado en el

45 presente documento simplemente como C45; Imerys G&C), como aditivo conductor y polvo de grafito (SGL Carbon) con un tamaño de partícula promedio (D50) ~5 μm como material activo de ánodo para preparar un electrodo negativo.

Preparación de suspensión y electrodo

50 Se prepararon suspensiones catódicas y anódicas de base agua mediante agitación mecánica usando un mezclador de paletas mecánico (RW 20 digital, IKA) y todo se realizó a temperatura ambiente. Cabe señalar que el pH de las suspensiones (pH ~8,5-9) no se corrigió en ningún momento de la preparación de la suspensión y del recubrimiento del electrodo.

55 Caracterización

La morfología de los electrodos positivos obtenidos se caracterizó mediante un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (FE-SEM, ULTRA plus ZEISS). Se colocaron muestras de electrodos a base de LNMO para imágenes de FE-SEM sobre una cinta adhesiva conductora de carbono adherida al portamuestras de FE-SEM correspondiente. El tamaño promedio y la distribución de tamaños se pueden calcular midiendo las dimensiones de un número representativo de partículas mediante esta técnica usando el software SMARTSEM de ZEISS.

65 Las mediciones de espectroscopia de emisión con plasma acoplado inductivamente (ICP) del contenido de Mn y Ni en el agua de LNMO se realizaron usando un equipo ICPE-9000 de Shimadzu. La muestra de LNMO se agitó en agua durante 4 horas (mismo tiempo y concentración, g de LNMO/ml de H_2O que en la preparación de suspensión) y la dispersión se filtró con el fin de recuperar el polvo de LNMO en contacto con agua y se analizó.

Las pruebas electroquímicas en celdas tipo bolsa preparadas se realizaron en un ciclador multicanal BASYTEC (CTS 5 V/5 A).

5 Ejemplo 1 - Electrodo a base de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ acuoso

Se llevó a cabo un diseño de experimentos con el fin de obtener una formulación que pueda proporcionar la mayor densidad de energía gravimétrica y un buen equilibrio entre energía y capacidad de potencia. Varias suspensiones acuosas de electrodos catódicos con $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ se prepararon según los siguientes intervalos de composición:

- 10
- $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ ($90 \pm 1 \%$)
 - negro de carbono ($5 \pm 1 \%$)
 - carboximetilcelulosa ($2,5 \pm 0,5 \%$)
 - un látex aglutinante de poliacrilato ($2,5 \pm 0,5 \%$)

15 Se prepararon nueve electrodos positivos con las formulaciones descritas en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Nombre	LNMO	Negro de carbono	CMC	Aglutinante
S1	91	4	2	3
S2	91	4	3	2
S3	90	4	3	3
S4	91	5	2	2
S5	89	5	3	3
S6	90	6	2	2
S7	89	6	2	3
S8	89	6	3	2
S9	90	5	2,5	2,5

20 Se prepararon suspensiones siguiendo el procedimiento del Ejemplo 4 siguiente, pero para la cantidad de los componentes que se muestran en la Tabla 1.

La viabilidad de fabricación y la estabilidad mecánica de estos electrodos se analizaron midiendo la viscosidad de las suspensiones preparadas y la adhesión mediante una fuerza de adherencia de 90° de los laminados recubiertos. Los resultados obtenidos de viscosidad a una velocidad de cizalla de 10/s confirmaron que todos los recubrimientos eran viables para ser prototipos de acuerdo con el protocolo, como se puede observar en los valores medidos representados en la Tabla 2. No obstante, la fuerza de adherencia señaló algunas diferencias entre las mezclas (Tabla 2). En esta prueba, el valor de resistencia más alto proporciona un menor riesgo de delaminación y una mayor adhesión y contacto con el colector de corriente. Se trata de un aspecto clave a la hora de ampliar la preparación de la suspensión en medios acuosos.

30

Tabla 2

Nombre	Viscosidad a una velocidad de cizalla de 10/s (Pa/s)	Prueba de desprendimiento (N/m)
S1	9,60	36,8
S2	27,14	15,8
S3	20,94	17,4
S4	13,01	24,9
S5	20,09	32,4
S6	15,93	29,5
S7	13,54	44,6
S8	19,61	31,9
S9	24,1	30,9

35 Otro aspecto clave en el estudio de la preparación de electrodos es la distribución del tamaño de partícula y la morfología de la superficie recubierta con suspensión. Esto permite comprobar el grado de mezcla del material activo catódico principalmente con el carbono con el fin de confirmar una buena conductividad eléctrica de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$.

A modo de ejemplo, la Fig. 1a y la Fig. 1b muestran que el material activo catódico de S1 está distribuido homogéneamente a lo largo de la capa de electrodo recubierta, mientras que en la Figura 1c se puede observar que el tamaño de partícula del material activo catódico es de alrededor de 1-4 μm sin presencia de agregados o aglomerados de negro de carbono. Adicionalmente, la Figura 1d evidencia el buen contacto del negro de carbono de tamaño nanométrico con las partículas de material activo catódico de tamaño micrométrico con el fin de proporcionar una red conductora eficaz. Todas las formulaciones mostraron características similares a las de S1.

40

45 Ejemplo 2 - Caracterización electroquímica de cátodos de LNMO (usando litio como ánodo) - celda tipo botón

Como todas las muestras cumplen con los requisitos mecánicos para el incremento en la fabricación, la caracterización

electroquímica se realizó en todas las muestras. El ciclado galvanostático a tasas bajas muestra resultados similares para todas las muestras S1-S9. Después del procedimiento de activación, el material de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ presenta una capacidad cercana a 125 mAh/g de material activo, lo que corresponde a 0,8 iones de Li des/intercalados reversiblemente.

5 De acuerdo con estos resultados, se realizaron pruebas de capacidad de tasa con el fin de observar las diferencias en la pérdida de capacidad al aumentar las tasas C al realizar un ciclado (Figura 2). La retención de capacidad mostró un comportamiento ligeramente diferente dependiendo de la formulación. El objetivo principal de estos experimentos es obtener una formulación que pueda proporcionar un buen equilibrio entre energía y densidad de potencia. Esto
10 significa que los electrodos deberían poder trabajar a altas tasas y recuperar la capacidad nominal después de algunos ciclos a corrientes más bajas (es decir, C/2).

Como resultado del análisis del diseño de experimentos y de una ecuación de predicción obtenida a partir del mismo, la formulación óptima (S10) estuvo compuesta por: un 89,5 % de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, un 6 % de negro de carbono, un 2,5 %
15 de carboximetilcelulosa y un 2,0 % de aglutinante de poliacrilato. La formulación S10 se preparó como se muestra en el Ejemplo 4 a continuación.

Con el fin de comprobar el rendimiento previsto de la formulación óptima (S10), se llevaron a cabo los mismos experimentos para evaluar la viabilidad de fabricación, estabilidad mecánica y propiedades electroquímicas. En la reología, la viscosidad lograda a una velocidad de cizalla de 10/s fue de 16,8 Pa/s mientras que la fuerza de adherencia a 90° del cátodo mostró una resistencia de 29,6 N/m. La formulación obtenida del diseño de experimentos (S10) también presentó un buen rendimiento electroquímico como se puede observar en la Figura 3 que concuerda con la ecuación obtenida del DOE. Por lo tanto, después de validar que S10 mostró un mejor rendimiento que el resto de las
20 muestras, esta formulación fue seleccionada para el ensamblaje de celdas prototipo.

Mediante la medición IGP de la solución de agua después del tiempo máximo de preparación de la suspensión de LNMO, en la suspensión con un contenido de sólidos de aproximadamente un 45 % en peso se determinó un contenido muy bajo de metales Mn y Ni (0,14 ppm y 0,27 ppm, respectivamente), evidenciando así que este procedimiento minimiza la disolución del metal y no afecta al rendimiento electroquímico.
25

Ejemplo 3 - Caracterización electroquímica de cátodos de LNMO (usando grafito como electrodo anódico) - celda tipo botón

Los electrodos catódicos se prepararon con la formulación óptima obtenida del diseño de experimentos previamente descrito. Electrodo con carga de 1,65 mAh/cm² se calandrarón hasta un espesor de 75 µm (~2,0 g/cm³). Para la configuración de una celda completa, el cálculo del balance másico es de relevante importancia. Después de los cálculos, el grafito fue calandrado hasta un espesor de 40 µm, 1,45 g/cm³ de densidad y una carga de 1,80 mAh/cm².
30

En el ciclado galvanostático (Figura 3a) se puede observar que la celda completa presenta un alto voltaje y una baja polarización. El voltaje nominal disminuyó a 4,6 V debido al uso del ánodo de grafito en comparación con las celdas analizadas con litio metálico que presentaron 4,7 V. De manera adicional, toda la capacidad práctica de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (120 mAh/g de material activo) se obtuvo con una eficiencia coulombica del 86 % en el primer ciclo de formación. La capacidad de tasa (Figura 3b) mostró que la celda de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ /grafito fue capaz de mantener la capacidad por encima de 100 mAh/g de material activo hasta una tasa 2C y pudo recuperar 112 mAh/g de material activo a C/2
40 después de las pruebas de tasa 3C.

Ejemplo 4 - Preparación de una celda tipo bolsa de LNMO/grafito - 1 Ah

Preparación del cátodo

50 En primer lugar, se preparó una solución de aglutinante CMC de 208,3 g (3 % en peso en agua desionizada (H₂O DI)). A continuación, se añadieron 15 g de C45 como aditivo de carbono y 39 ml de H₂O DI a la solución y la mezcla se agitó durante 2 h a 800 rpm hasta obtener una dispersión homogénea. Posteriormente, se añadieron 223,75 g de LNMO y 40 ml de H₂O DI y se mezclaron adicionalmente a 800 rpm durante 3 h. Finalmente, se añadieron 12,5 g de látex aglutinante de poliacrilato y 11,5 ml de H₂O DI a la dispersión mezclando durante 1 h a 500 rpm para obtener una suspensión con un 45,0 % en peso de contenido sólido.
55

Los electrodos recubiertos, todos con un 89,5 % en peso de LNMO, un 6,0 % en peso de negro de carbono, un 2,0 % en peso de aglutinante de poliacrilato y un 2,5 % en peso de CMC se prepararon vertiendo la suspensión en ambos
60 lados de un colector de corriente de lámina de Al con un recubridor de rodillo a rodillo (Basecoater, de Coatema GMBH) usando una cuchilla como cabezal de recubrimiento y se presecó en un horno de convección de tres metros a 80 °C durante 6 min. El rodillo recubierto se calandró hasta alcanzar la densidad óptima del electrodo (2,0 g/cm³; ca. 50 % de porosidad para una tasa de potencia de hasta 5C) usando una calandria con prensa de rodillos (LDHY400-N45 de Naknor). Se troquelaron electrodos rectangulares (57,8 cm² de área activa geométrica) con carga de masa total en el
65 intervalo de 13,5 mg cm⁻² (1,6 mAh cm⁻²).

Preparación del ánodo

Se prepararon electrodos negativos que usan polvo de grafito artificial de SGL Carbon con un 94 % en peso de grafito, un 2 % en peso de C45, un 2 % de CMC, y un 2 % en peso de aglutinante de látex de SBR recubriendo ambos lados de un colector de corriente de lámina de Cu en una línea de recubrimiento de rodillo a rodillo. Se obtuvieron suspensiones anódicas de base agua con un contenido final de sólidos de un 44,5 % en peso usando el mezclador mecánico mencionado anteriormente a 600 rpm. La carga de los electrodos negativos fue de 1,9 mAh/cm². Se cortaron electrodos rectangulares (61 cm² de área activa geométrica) después del calandrado a una densidad óptima de 1,4 g cm⁻³ usando una prensa troqueladora automatizada (MSK-180-220V de MTI Corporation). Todos los electrodos (positivos y negativos) se secaron a 120 °C bajo vacío dinámico en un horno durante 16 h antes del ensamblaje de celdas.

Ensamblaje de celdas

Se ensamblaron celdas tipo bolsa de LNMO/grafito con diseño apilado y capacidad nominal de 1 Ah. Las celdas tipo bolsa estaban compuestas por 6 cátodos (área activa total, 693,8 cm²) y 7 ánodos (854 cm²) y se llenaron con un electrolito basado en LiPF₆ 1 M en carbonato de etileno (CE): carbonato de etilmetilo (EMC) (3:7 p/p) con un 2 % en peso de anhídrido succínico (SOLVIONIC) y usando un separador de poliolefina (CELGARD 2015).

Ejemplo 5 - Caracterización electroquímica de una celda tipo bolsa de LNMO/grafito - 1 Ah

El buen rendimiento electroquímico obtenido con los electrodos de la suspensión preparada en medios acuosos a nivel de celda botón permitió ampliar la metodología al nivel de celda tipo bolsa.

Usando los mismos parámetros, se prepararon electrodos para celdas tipo bolsa. Con el fin de tener una capacidad de 1 Ah, se ensamblaron celdas tipo bolsa compuestas por 6 cátodos y 7 ánodos. Se realizaron pruebas de etapa de formación, control de la capacidad, OCV, prueba de potencia, capacidad de carga-descarga y ciclabilidad a estas celdas tipo bolsa para su caracterización electroquímica.

En el etapa de formación (Figura 4a), se aplicaron a las celdas algunos ciclos a tasas bajas (uno a C/20 y dos a C/10) con el fin de tener los primeros ciclos a este voltaje relativamente alto generando gases debido a la descomposición del electrolito y a la formación de la capa de SEI (Interfase de electrolito sólido) sobre el ánodo de grafito. De ese modo, se realizó un procedimiento de desgasificación con el fin de obtener la celda lista para ser ciclada sin limitación alguna. Se obtuvo una capacidad promedio de 0,88 Ah y una resistencia interna de 7,9 mΩ a 1 KHz.

Con el fin de analizar la potencia de la celda tipo bolsa, se aplicaron impulsos de hasta 3,425 A durante 30 s durante la descarga, como puede observarse en la Figura 4b. Estos impulsos provocaron una caída del voltaje a 4,32 V, lo que dio como resultado una capacidad de potencia de 14,8 W. Como el peso de las celdas era de alrededor de 40 g, la densidad de potencia de las celdas era de 350 W/kg.

La tasa de capacidad de carga-descarga (Figura 4b) muestra el estrés que experimenta la celda de alto voltaje y alta densidad de energía al realizar ciclos a altas tasas. Igualmente, se puede observar comparando con el protocolo (Tabla 3, que muestra la prueba de capacidad de tasa C con los respectivos ciclos e intensidad de las tasas de corriente de carga-descarga, así como la capacidad de carga y descarga) que la capacidad de la celda tipo bolsa disminuyó drásticamente a tasas más altas de descarga. Sin embargo, después de disminuir las tasas actuales de carga y descarga, la celda recuperó casi la capacidad inicial de 0,8 Ah a una tasa 0,5C.

Tabla 3

Ciclos	Tasa de carga	Tasa de descarga	Capacidad de carga	Capacidad de descarga
1	0,5 A	1 A	0,70 Ah	0,60 Ah
2	0,5 A	2 A	0,61 Ah	0,19 Ah
3	0,5 A	3 A	0,21 Ah	0,11 Ah
4	0,5 A	4 A	0,12 Ah	0,10 Ah
5	0,5 A	5 A	0,11 Ah	0,10 Ah
6	0,1 A	1 A	0,11 Ah	0,62 Ah
7	0,2 A	1 A	0,61 Ah	0,60 Ah
8	0,5 A	1 A	0,60 Ah	0,59 Ah
9	1 A	1 A	0,60 Ah	0,59 Ah

La pérdida de capacidad irreversible (ICL, por sus siglas en inglés) inicial de las celdas fue del 15 % (ciclo de formación), pero después de la prueba de ciclabilidad a 0,5C se mostró un aumento de la eficiencia coulombica al 99 %, como se muestra en la Figura 4c. La capacidad aumentaba al tras una acción de ciclo durante 25 ciclos debido a la recuperación después de las pruebas de potencia, mostrando un ciclo de vida de más de 500 ciclos con una retención de capacidad inicial del 80 %.

Lista de citas

1. Pieczonka *et al.* (J. Phys. Chem. C 117 (2013) 15947-15957

2. Tanabe *et al.* (Electrochimica Acta, 258 (2017) 1348-1355

5

3. US9331331

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un cátodo para una batería de litio-ion que comprende un sustrato conductor en forma de una lámina que tiene dos lados, donde al menos uno de los dos lados está recubierto con una capa activa, donde la capa activa comprende una cantidad igual o superior a 10 mg/cm² de un material activo catódico, comprendiendo el procedimiento:
- preparar una primera dispersión acuosa disolviendo de un 2 a un 3 % en peso de espesante hidrosoluble en agua y luego añadiendo con agitación de un 4 a un 6 % en peso de un aditivo conductor y;
 - añadir de un 89 a un 91 % en peso de un material activo catódico a la primera dispersión acuosa con agitación con el fin de obtener una segunda dispersión acuosa, donde el material activo catódico es LiNi_xMn_{2-x}O₄ donde x se selecciona entre 0,2, 0,3, 0,4 y 0,5;
 - añadir de un 2 a un 3 % en peso de un aglutinante polimérico de base agua a la segunda dispersión con agitación con el fin de obtener una suspensión;
 - recubrir con la suspensión al menos un lado del sustrato conductor para obtener un sustrato conductor recubierto; y
 - secar el sustrato conductor recubierto con el fin de formar una capa activa en al menos un lado del sustrato conductor;
- donde los porcentajes en peso son con respecto al peso total de espesante hidrosoluble, del aditivo conductor, del material activo catódico y del aglutinante polimérico de base agua;
- donde el agua añadida en las etapas (a), (b) y (c) es tal que la suspensión en la etapa (c) tiene un contenido de sólidos final de un 40 a un 55 % en peso; y
- donde el material activo catódico está en contacto con el agua tanto en la etapa b) como en la etapa c) durante un tiempo tal que el níquel se disuelve en una cantidad igual o inferior a 0,27 ppm, y el manganeso se disuelve en una cantidad igual o inferior a 0,14 ppm.
2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, donde el agua añadida en las etapas (a), (b) y (c) es tal que la suspensión en la etapa (c) tiene un contenido de sólidos final de un 45 a un 50 % en peso.
3. El procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, donde la cantidad de material activo catódico es de 10 a 20 mg/cm²/lado.
4. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde las etapas (b) y (c) se llevan a cabo con agitación durante un total de hasta 4 horas.
5. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde el aglutinante polimérico de base agua se selecciona del grupo que consiste en poliacrilato, polimetacrilato, poliacrilato fluorado, poli-N,N-dimetilacrilamida, polímero de poli(acrilonitrilo-co-acrilamida), ácido poliacrílico (PAA), poli(acetato de vinilo) (PVAc), poli(ácido láctico) (PLA), ácido polisuccínico, ácido polifórmico, ácido polivinilsulfónico, aglutinante de acrilato de flúor, copolímero vinílico-acrílico, aglutinante polimérico (met)acrílico, y copolímeros y mezclas de los mismos o sales tales como poli(ácido acrílico sódico) (NaPAA), poliacrilato de sodio, poliacrilato de potasio, y poliacrilato de litio.
6. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el aglutinante polimérico de base agua se selecciona del grupo que consiste en poliacrilato, polimetacrilato, poliacrilato fluorado, poli-N,N-dimetilacrilamida, polímero de poli(acrilonitrilo-co-acrilamida), ácido poliacrílico (PAA), aglutinante de acrilato de flúor, copolímero vinílico-acrílico, aglutinante polimérico (met)acrílico, y copolímeros y mezclas de los mismos o sales tales como poli(ácido acrílico sódico) (NaPAA), poliacrilato de sodio, poliacrilato de potasio, y poliacrilato de litio.
7. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el espesante hidrosoluble se selecciona del grupo que consiste en polisacáridos tales como quitosano, carboximetil quitosano, celulosa, carboximetilcelulosa sódica y alginato sódico; goma xantana, goma guar y gelatina.
8. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la relación en peso de un espesante hidrosoluble respecto a aglutinante de base agua es de 0,6:1 a 1:1,5.
9. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el material activo catódico es LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄.
10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende además una etapa f) de calandrar la capa activa.
11. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, donde la capa activa tiene una densidad de 1,9 a 3,0 g/cm³.
12. Un cátodo obtenible mediante el procedimiento tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.

13. Una batería de litio-ion que comprende:

a) un cátodo tal como se define en la reivindicación 12;

b) un ánodo;

c) un separador; y

5 d) un electrolito adecuado interpuesto entre el cátodo y el ánodo.

14. La batería de litio-ion definida en la reivindicación 13, que comprende de 4 a 33 cátodos, y el mismo número más uno de ánodos.

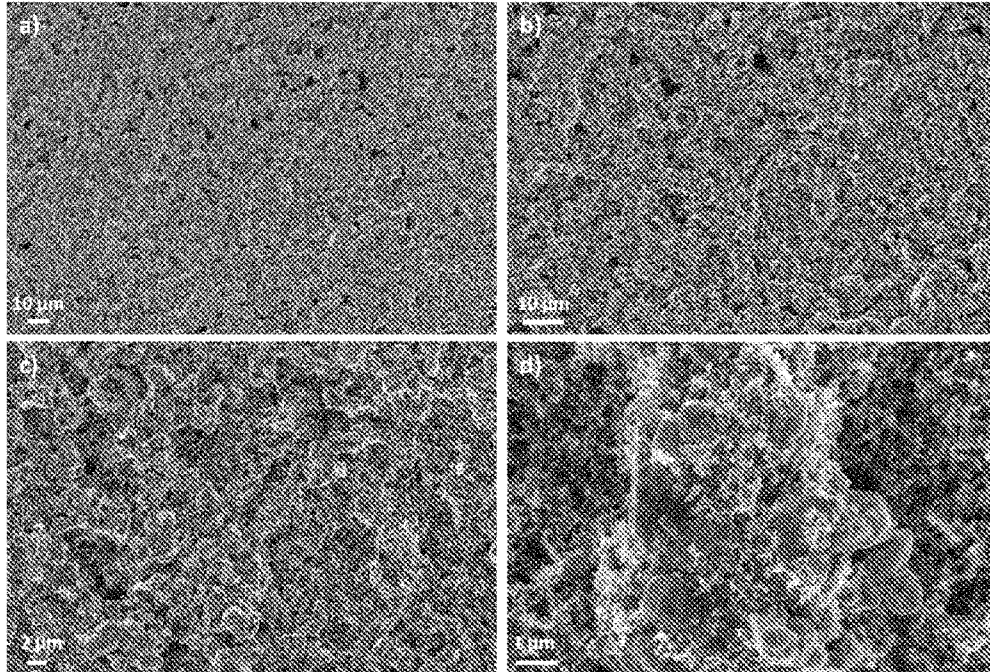


FIG. 1

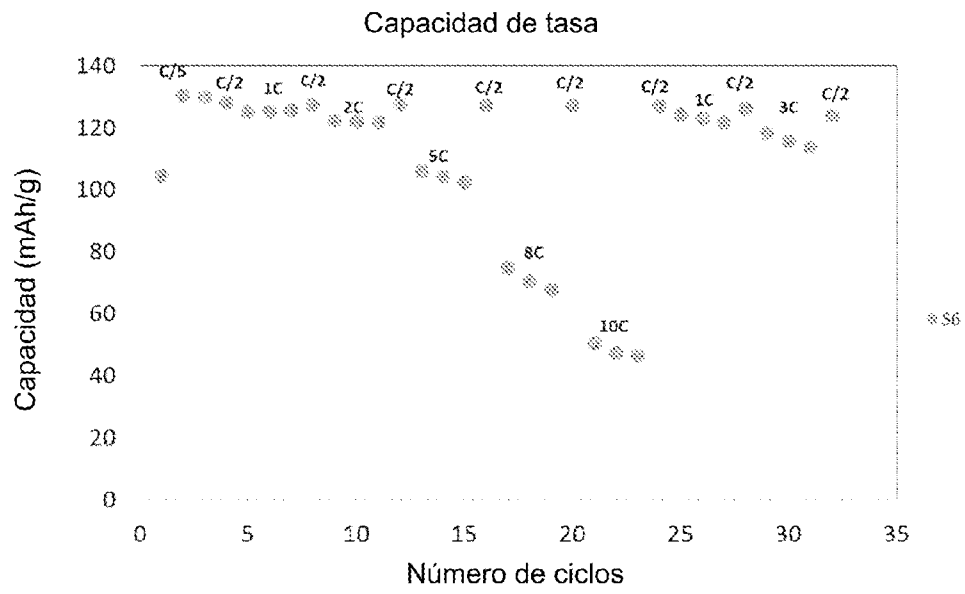


FIG. 2

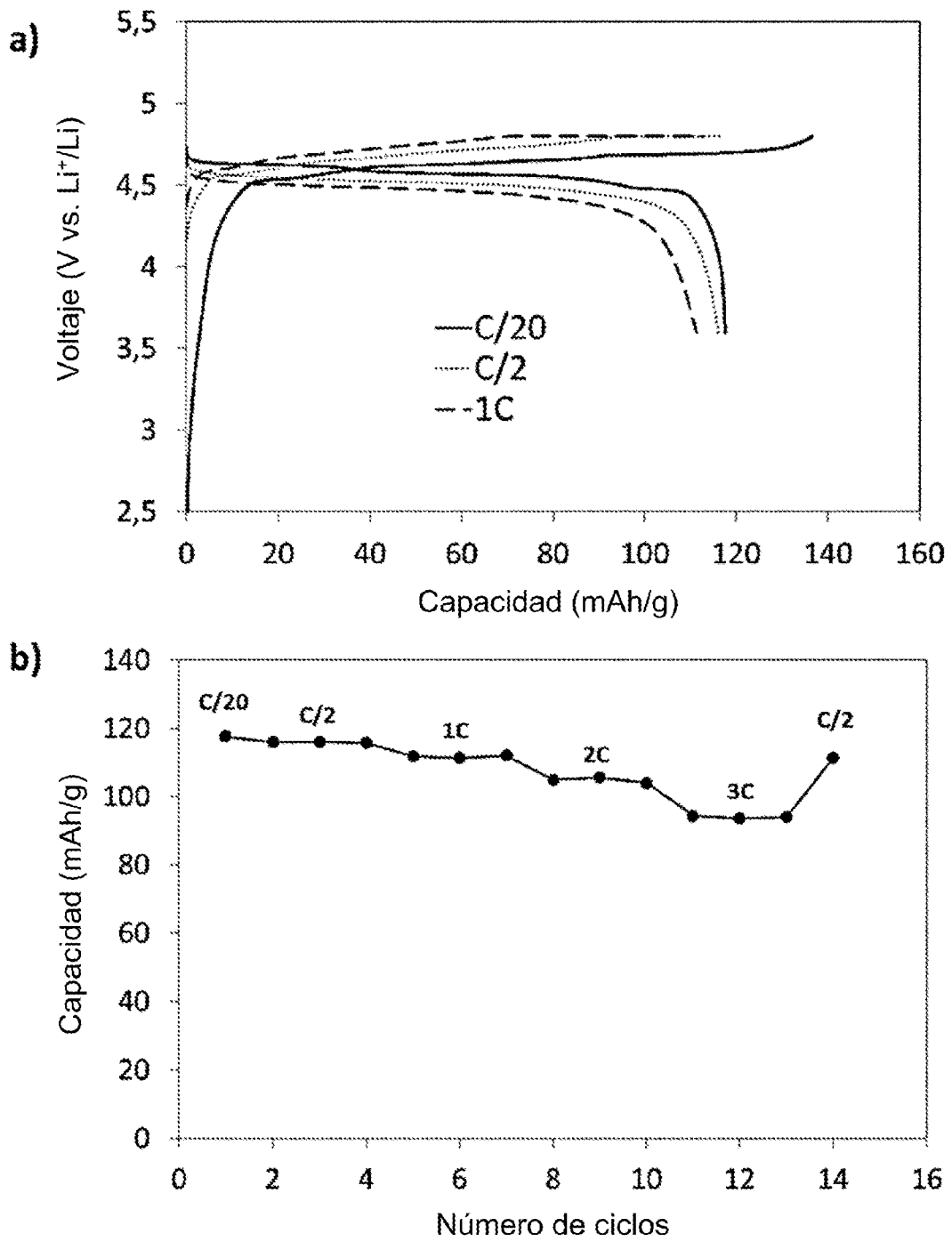


FIG. 3

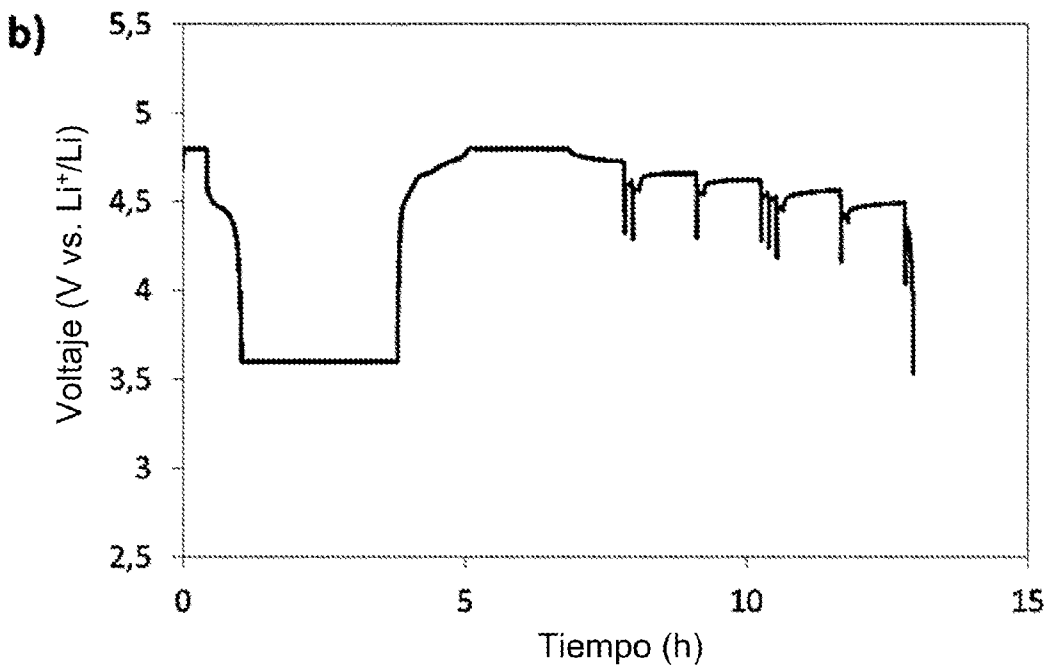
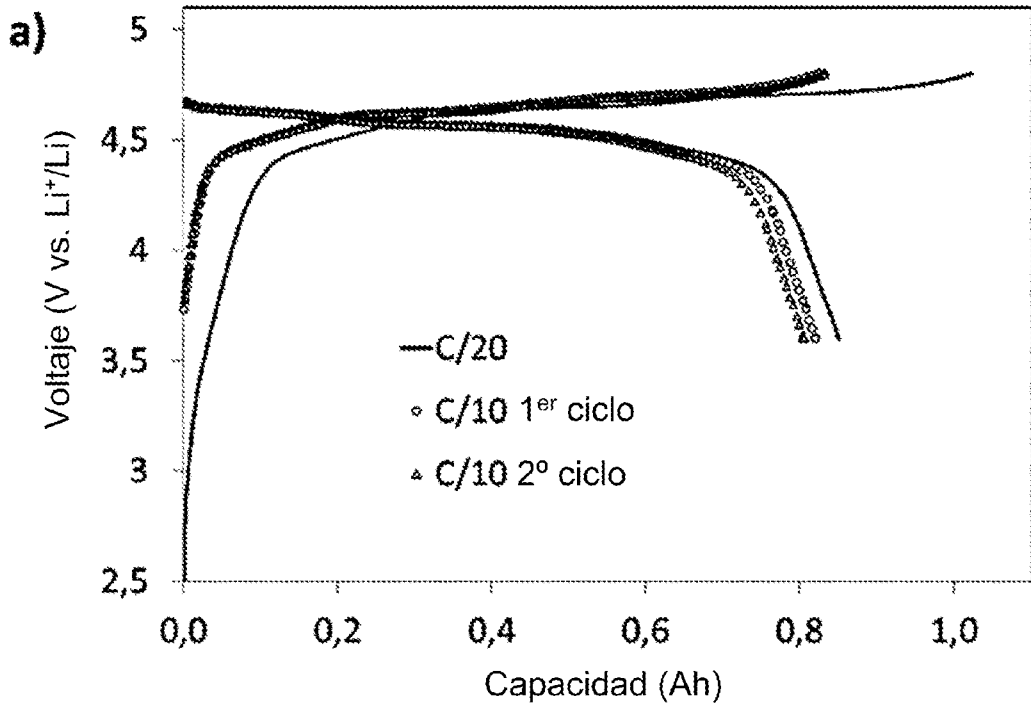


FIG. 4 (continuación)

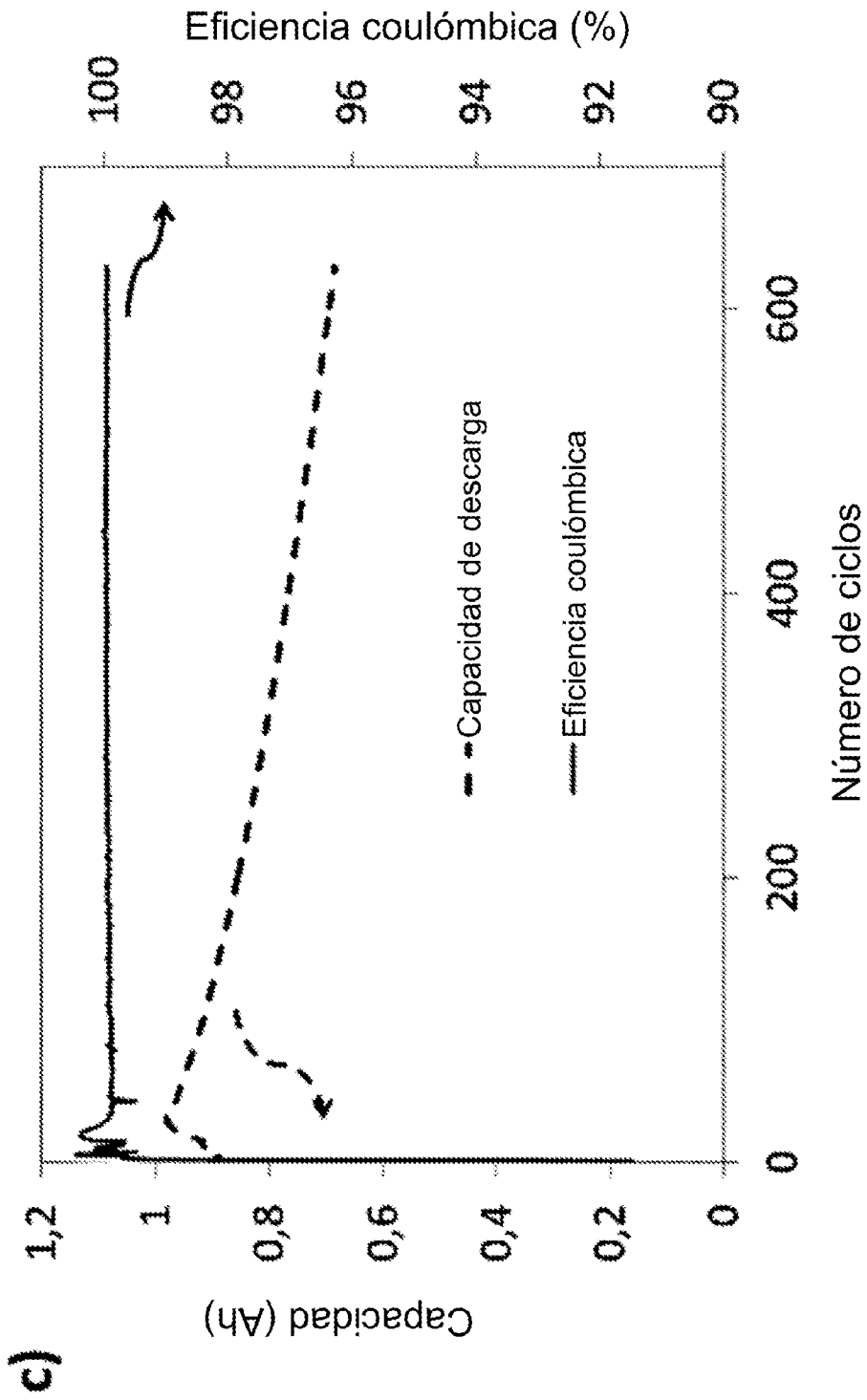


FIG. 4