

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 957 162**

51 Int. Cl.:

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/0566 (2010.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 50/411 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.10.2017** **E 21179222 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.07.2023** **EP 3902038**

54 Título: **Ánodos de batería de gran formato que comprenden partículas de silicio**

30 Prioridad:

13.10.2016 US 201662407938 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.01.2024

73 Titular/es:

TESLA, INC. (100.0%)
1 Tesla Road
Austin, TX 78725, US

72 Inventor/es:

EVANS, TYLER y
PIPER, DANIELA MOLINA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 957 162 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

Ánodos de batería de gran formato que comprenden partículas de silicio

CAMPO TÉCNICO

- 5 La presente descripción hace referencia a dispositivos de almacenamiento de energía, como por ejemplo baterías y celdas electroquímicas de iones de litio. Más concretamente, la descripción hace referencia a la producción escalable de láminas de electrodo de ánodo de silicio adecuadas para su uso en, por ejemplo, dispositivos de almacenamiento de energía de iones de litio y baterías.

ANTECEDENTES

- 10 Las baterías son omnipresentes en la sociedad actual y alimentan desde audífonos hasta teléfonos inteligentes, carretillas elevadoras e incluso vehículos. Las tecnologías de baterías actuales van desde las pesadas, voluminosas y baratas baterías de plomo-ácido hasta las más ligeras, pequeñas y caras baterías de iones de litio (LIB). Sin embargo, las LIB recargables han dominado el mercado de la electrónica portátil durante casi una década y, recientemente, han ganado cuantioso terreno en el sector de los vehículos eléctricos y los mercados especializados, incluidas las aplicaciones militares. Las ligeras mejoras en el procesamiento de materiales y la fabricación de dispositivos han permitido una mejora de la densidad energética de aproximadamente un 5 a 6% cada año, un desarrollo lento y progresivo. Hasta la fecha, las mejoras en la tecnología de iones de litio han consistido principalmente en modificar los materiales de primera generación y encajarlos en paquetes más pequeños y seguros. Las baterías de última generación siguen siendo pesadas, voluminosas, caras e inseguras, lo que crea barreras a los requisitos de potencia/coste de las aplicaciones de próxima generación. Alcanzar los objetivos de almacenamiento de energía del futuro exigirá avances en los materiales de electrodos de nueva generación. Es necesario incorporar materiales activos de mayor densidad energética.

- 25 Recientemente, el silicio se ha identificado como uno de los materiales de ánodo de alta energía más atractivos para las LIB. El bajo voltaje de trabajo del silicio y su elevada capacidad específica teórica de 3.579 mAh g^{-1} , casi diez veces superior a la de los ánodos de grafito de última generación, han fomentado una amplia labor de investigación encaminada a desarrollar un electrodo viable basado en Si. A pesar de las ventajas del electrodo de Si, su comercialización se ve obstaculizada por una serie de problemas, relacionados principalmente con la fuerte expansión volumétrica del material. Mientras que el electrodo de grafito comercializado se expande aproximadamente entre un 10 y un 13 % durante la intercalación del litio, la expansión del Si alcanza casi el 300 %, lo que genera degradación estructural e inestabilidad de la importantísima interfase sólido-electrolito (SEI). Dichas inestabilidades acortan en última instancia la vida útil de la batería hasta niveles inadecuados. La degradación del material activo se puede mitigar incorporando materiales de menos de 150 nm o mediante el diseño nanoestructural de arquitecturas de electrodo capaces de reducir la expansión. Desafortunadamente, las arquitecturas de electrodos presentadas en trabajos anteriores carecen de eficiencias coulombicas suficientemente altas, en gran medida porque el cambio de volumen durante la aleación y la desaleación del Si hace que la SEI en la interfaz Si-electrolito sea mecánicamente inestable.

- 40 Muchos esfuerzos encaminados a la utilización del silicio en los ánodos de las baterías de iones de litio trabajan para combinar el silicio con materiales activos convencionales. De este modo se consigue una mayor capacidad al tiempo que se minimizan los inconvenientes del material de silicio (por ejemplo, expansión de volumen, utilización de material activo, etc.). La mezcla de partículas de nano-silicio (nano-Si) en electrodos de grafito de última generación se ha llevado a la práctica comercial para aumentar la capacidad de los ánodos actuales. Sin embargo, este proceso está limitado a la inclusión de sólo aproximadamente el 5% (en masa) de material activo de nano-silicio. Cualquier cantidad que supere el límite del 5 % destruirá la red convencional del electrodo debido a la enorme expansión y contracción volumétrica del Si durante la litación y la deslitación.

- 50 Los trabajos preliminares llevados a cabo por los solicitantes demostraron la impresionante estabilidad a largo plazo de los ciclos de un sistema de nanoelectrodo de silicio/líquido iónico a temperatura ambiente (RTIL o IL) y su combinación con el cátodo "L333" disponible comercialmente para una celda de iones de litio capaz de suministrar 1,35 veces la energía específica de la tecnología de última generación actual, normalizada con respecto a la masa del material electroactivo. El electrodo de poliacrilonitrilo nanociclizado con silicio (nSi-cPAN), cuando se combina con un electrolito RTIL basado en imida, mantiene una eficiencia coulombica media de la celda superior al 99,97 % debido a los efectos cooperativos de una arquitectura de electrodo robusta y a la formación de una capa estable de interfase sólido-electrolito (SEI). La solicitud de patente internacional publicada n.º WO 2016/123396 describe la composición de la materia formada durante la combinación y utilización del electrodo nSi-cPAN y electrolitos RTIL de composición específica en baterías de iones de litio. En concreto, la solicitud describe la composición de la SEI formada entre el electrodo de nSi-cPAN y el electrolito RTIL.

- 60 Tras la demostración del sistema nSi-cPAN, los solicitantes desarrollaron un ánodo de "micro-Si" (pSi). La utilización de pSi es posible aprovechando la resistencia mecánica del recubrimiento de cPAN. Al encapsular las partículas de pSi en una matriz de recubrimiento conductora y resistente, se contiene la pulverización de las partículas de Si de gran tamaño. Este mecanismo se ha denominado "fragmentación autónoma". Las partículas de silicio fragmentadas permanecen adheridas a la matriz de recubrimiento cPAN, lo que permite la utilización plena y a largo plazo del material con una degradación mínima de la capacidad. Este mecanismo queda validado por la capacidad del electrodo para

conservar su capacidad a lo largo de muchos ciclos, lo que demuestra que las partículas de silicio mantienen el acceso a la matriz de cPAN electrónicamente conductora incluso después de la pulverización. Esto se demuestra en la Figura 1 y se describe en la solicitud de patente internacional publicada n.º WO 2016/123396, que describe la composición de la materia formada por pulverización electroquímica de grandes partículas de silicio dentro de una matriz de cPAN.

Aunque el desarrollo del sistema nSi-RTIL y del electrodo pSi-cPAN dio lugar a un récord mundial de rendimiento de las celdas de iones de litio que contienen ánodos de silicio (altas cargas máxicas de silicio, ánodos de silicio no preacondicionados/prelitiados, ciclos de larga duración, alta energía), este rendimiento sólo se demostró a escala de laboratorio. Los ánodos utilizados para demostrar estas invenciones, aunque contenían más del 70 % de silicio en relación con la masa total del ánodo, eran delgados y no eran adecuados para su aplicación comercial; eran demostraciones de "banco de pruebas" realizadas como prueba de concepto y prueba de viabilidad. Los lodos utilizados para fabricar estos ánodos contenían entre un 12,5 % y un 25 % en peso de sólidos (contenido de sólidos extremadamente bajo y no apto para la fabricación comercial). Los sustratos colectores de corriente estándar de laboratorio (de más de 25 a 30 micrómetros de espesor), los bajos espesores de recubrimiento de los electrodos (que dan como resultado ~2 mAh cm⁻²), las pequeñas áreas de electrodos y las bajas corrientes (adecuadas para la demostración de celdas tipo moneda, en el rango de los microamperios) permitieron estas demostraciones. Trasladar estas tecnologías del banco de pruebas a las líneas de fabricación comerciales plantea una serie de retos totalmente nuevos.

Un ánodo comercial debe proporcionar una capacidad areal de al menos 2 mAh cm⁻² de tal forma que se pueda emparejar con un cátodo para mejorar la densidad energética y el coste en baterías de iones de litio de gran formato. Esto significa que los ánodos desarrollados previamente se deben escalar (2x en la mayoría de las métricas, incluyendo la carga de masa y el espesor para alcanzar densidades energéticas atractivas) y procesar con medios comercialmente viables. Los ánodos comerciales también se deben desarrollar de tal forma que su capacidad areal (mAh cm⁻²) se mantenga constante durante toda la lámina del ánodo con el fin de que coincida adecuadamente con la capacidad del cátodo cuando se apilen o enrollen en celdas de bolsa o cilíndricas, respectivamente. La adherencia entre el recubrimiento y el sustrato colector de corriente, las propiedades físicas del recubrimiento e incluso la electroquímica del ánodo cambian cuando el ánodo se escala a niveles comerciales. Es bien sabido que resulta muy difícil conseguir ánodos de silicio viables y de alto rendimiento con cargas de capacidad aérea superiores a 2 ó 3 mAh cm⁻² y esto es especialmente cierto en el caso de ánodos que contienen porcentajes de masa elevados de material de silicio (superiores al 10 % en peso). Esto se debe a los problemas de adhesión (entre el electrodo y el sustrato de cobre del colector de corriente) y cohesión (mantenimiento de la integridad estructural del electrodo dentro del propio electrodo) que surgen debido a la expansión y contracción del material activo de silicio durante la litación y la deslitación, respectivamente.

RESUMEN

La invención comprende un ánodo, un dispositivo de almacenamiento de energía, un método para fabricar un ánodo y un método para fabricar un dispositivo de almacenamiento de energía, según se describe en las reivindicaciones adjuntas. En la presente memoria se describen diversas formas de realización de un proceso y una composición de la materia utilizados para facilitar ánodos de Si-cPAN a escala comercial consistentes y de alta calidad para baterías de iones de litio. En algunas formas de realización, los ánodos comprenden una película moldeada sobre un sustrato colector de corriente, con la película que comprende partículas de material activo (por ejemplo, partículas de silicio) y un recubrimiento de membrana de polímero conductor sobre las partículas de material activo. En algunas formas de realización, el recubrimiento de membrana de polímero conductor comprende un termoplástico tratado para convertirse en un compuesto en escalera ciclizado y no plástico. Dichos ánodos se pueden incorporar a un dispositivo de almacenamiento de energía junto con un cátodo y un electrolito.

También se describen métodos de fabricación de los ánodos descritos en la presente memoria. En algunas formas de realización, el método incluye una etapa de preparación de un lodo que incluye material activo, polvo aditivo, polvo de polímero y disolvente. El lodo se mezcla durante un periodo de tiempo, seguido de la fundición del lodo sobre un sustrato colector de corriente. A continuación, se lleva a cabo una etapa de secado y calentamiento.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un par de gráficos que ilustran los datos cíclicos de una semicelda de pSi-cPAN que contiene un aditivo electrolítico fluorado que muestra la rápida estabilización del CE conseguida mediante el uso del sistema pSi-cPAN/mRTIL del Solicitante descrito previamente;

La Figura 2 proporciona imágenes de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HR-TEM) de partículas de silicio nanoesféricas recubiertas de poliácilonitrilo.

La Figura 3 es un gráfico que ilustra un experimento de tres electrodos de celdas de bolsa completa con electrodos de trabajo de microsilicio (ánodo) y NMC[622] (cátodo) y un contraelectrodo de litio, con una relación N/P de 0,9.

La Figura 4 es un par de gráficos que ilustran los datos del ciclo de celdas de bolsa completa que comparan los impactos de una relación N/P baja con una relación N/P suficiente.

La Figura 5 proporciona un gráfico con el rendimiento de los ciclos de media celda de los ánodos de Silicio/PAN, destacando el rendimiento de las partículas de silicio de 1 a 3 micrómetros (tamaño D50) sobre una gama de

cobres con diferentes rugosidades superficiales, e imágenes de las morfologías superficiales (b)-(e) de diversos materiales de cobre con diferentes rugosidades superficiales.

La Figura 6 es un gráfico que muestra celdas completas (moneda) que contienen material activo de silicio/carbono con aglutinante conductor PAN (30 a 35 % de silicio normalizado a la masa total de recubrimiento del ánodo) y cátodos NMC[622] comparando la rugosidad del colector de corriente del ánodo.

La Figura 7 muestra un resumen de los diversos tipos de cobre, sus parámetros de rugosidad correspondientes y un espectro de perfilómetro de superficie representativo del primer tipo de cobre (cobre "O.M. 10um (rugoso)").

La Figura 8 ilustra un proceso de calentamiento de poliacrilonitrilo.

La Figura 9 muestra el SEM y el EDS (con mapeo) de nanocompuestos impulsados por polímero que comprenden silicio y PAN tras el tratamiento térmico con argón.

La Figura 10 son un par de gráficos que ilustran el rendimiento electroquímico del ánodo de material nanocompuesto de PAN/Si tratado térmicamente a 300 °C bajo medio de argón (arriba) y aire (abajo) seguido de un tratamiento térmico a 600 °C bajo argón.

La Figura 11 es un gráfico que compara la ciclización en un horno de vacío y bajo flujo de argón en un horno tubular, mostrando un elevado CE y altas capacidades cuando se cicliza en cualquiera de los dos medios.

La Figura 12 es una serie de gráficos que muestran los perfiles de tensión del primer ciclo de celdas completas que contienen cátodos de NCM ricos en níquel y ánodos de Si-cPAN, en los que el componente anódico se trató térmicamente según diversos procedimientos.

La Figura 13 es un gráfico que ilustra una semicelda de ejemplo que contiene un ánodo de 30 a 35% de silicio (normalizado a la masa total del ánodo) producido por los métodos descritos en la presente memoria (carga de 6 mAh/cm²).

La Figura 14 es un par de gráficos que ilustran bolsas monocelulares de celda completa que contienen ánodos de ejemplo según se describen en la presente memoria, producidos en grandes lotes adecuados para un rendimiento de nivel comercial (cargas de masa comerciales, componentes auxiliares comercialmente viables).

DESCRIPCIÓN DETALLADA

La siguiente descripción detalla diversas formas de realización de métodos asociados con la creación de electrodos de Si-cPAN a escala comercial, implicaciones electroquímicas asociadas con algunos o todos estos métodos y diversas formas de realización de las composiciones de materia resultantes. La descripción se divide en secciones de acuerdo con las etapas utilizadas para fabricar los electrodos, y en cada etapa se describen los parámetros físicos que se pueden utilizar para obtener un mejor rendimiento de la batería.

Normalmente, los electrodos de Si se fabrican con aglutinantes poliméricos (como fluoruro de polivinilideno, ácido poliacrílico, caucho de estireno-butadieno o carboximetilcelulosa), aditivos conductores (normalmente negro de humo) y partículas de Si mezcladas en un disolvente orgánico, como la N-metilpirrolidona (NMP), para producir un lodo viscoso. A continuación, el lodo se aplica a un colector de corriente de lámina de cobre y se seca para formar un electrodo anódico. Las formas de realización descritas en la presente memoria hacen referencia a la fabricación de un ánodo de Si compuesto impulsado por polímero que difiere de los métodos convencionales de manera significativa.

Sorprendentemente, los métodos descritos en la presente memoria son compatibles con la infraestructura de fabricación convencional, lo que permite el primer verdadero ánodo de silicio de alta carga "drop-in" disponible para el mercado de iones de litio. Otros métodos de producción de ánodos de silicio son costosos y consumen muchos recursos, lo que aporta un valor significativo a los métodos que se describen a continuación. Según se describe con más detalle a continuación, el material activo de silicio se recubre con un polímero conductor, como el poliacrilonitrilo (PAN), se vierte sobre una lámina de cobre, se trata térmicamente y se combina con un cátodo de una manera específica con el fin de permitir el rendimiento de celda completa.

El poliacrilonitrilo se describe en la presente memoria como un polímero conductor de ejemplo para su aplicación en los métodos descritos, aunque se pueden utilizar otros polímeros. Otros polímeros adecuados son, entre otros, el poli(ácido acrílico) (PAA), la carboximetilcelulosa (CMC) y el alginato. El PAN es un polímero orgánico fibroso resinoso fabricado a partir de mezclas de monómeros cuyo componente principal es el acrilonitrilo. Las fibras de PAN son los precursores químicos de la fibra de carbono de alta calidad cuando se modifican convenientemente, y se encuentran comercialmente en una serie de aplicaciones de alta tecnología y de uso cotidiano.

En los métodos descritos en la presente memoria también se pueden utilizar diversos tipos de materiales activos. Se describirá del silicio como material activo anódico de ejemplo para su aplicación en este método, con cualquier morfología de silicio capaz de integrarse en el lodo anódico y la lámina de electrodo. Las morfologías del silicio incluyen, entre otros, nanoesferas, nanoalambres, nanovarillas, filamentos, siliconas "en forma de coral", silicio microesférico y diversos materiales de silicio de partículas grandes con nanopartículas. El silicio-grafito, el silicio-grafeno, el silicio-carbono duro y otros materiales compuestos de silicio-carbono son también materiales activos anódicos de ejemplo no exhaustivos para su aplicación según los métodos descritos en la presente memoria. Las mezclas de silicio y materiales carbonosos como el grafito o el carbono duro también son materiales activos anódicos de ejemplo no exhaustivos.

Mezclado de lodos en grandes lotes

Para fabricar el electrodo de Si-cPAN a escala, los métodos descritos en la presente memoria pueden comenzar generalmente preparando un lodo. El lodo se prepara generalmente mezclando materiales activos, polímero, materiales auxiliares y aditivos en un disolvente. El lodo resultante tiene preferiblemente propiedades reológicas específicas con el fin de proporcionar el máximo rendimiento de ciclo electroquímico en una batería de iones de litio. En algunas formas de realización, la composición del material añadido al disolvente incluye desde aproximadamente un 10 a aproximadamente un 50 % en peso de PAN y desde aproximadamente 50 % a aproximadamente un 90 % en peso de material activo. En algunas formas de realización, el lodo comprende desde aproximadamente un 30 a aproximadamente un 60 % en peso de sólidos en desde aproximadamente un 70 a aproximadamente un 40 % en peso de disolvente.

El material activo utilizado en la preparación del lodo puede incluir combinaciones de materiales en diferentes composiciones. Por ejemplo, los materiales activos carbonosos (grafito, grafeno, carbono duro, etc.) se pueden mezclar para formar una relación de peso 10:90 silicio:material carbonoso o 90:10 silicio:material carbonoso. Los ánodos Si:cPAN comerciales de ejemplo pueden incluir una relación de peso 30:55:15 Si:Material carbonoso: PAN. Otras relaciones de peso de ejemplo incluyen de 40 a 80 % en peso de silicio con de 5 a 50 % en peso de material carbonoso y de 10 a 20 % en peso de PAN. El material carbonoso puede incluir mezclas de material activo y aditivos conductores, incluidos, entre otros, el negro de humo o los nanotubos de carbono.

La mezcla de material activo y polvo aglutinante conductor se dispersa en disolvente para formar un lodo. En algunas formas de realización, el disolvente se elige de tal forma que sea capaz de disolver el aglutinante conductor. Por ejemplo, la N,N-dimetilformamida (DMF, 99%) es un disolvente de ejemplo para su aplicación en los métodos descritos en la presente memoria cuando se utiliza el polímero PAN. Otros disolventes adecuados incluyen, entre otros, dimetilsulfona (DMSO_2), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilacetamida (DMAc), carbonato de etileno (EC) y carbonato de propileno (PC).

La viscosidad del lodo determina la calidad de la mezcla, la calidad del recubrimiento y la capacidad de generar películas grandes sobre el sustrato colector de corriente. Utilizando la viscosidad Brookfield (husillo 64), se pueden determinar viscosidades de ejemplo del lodo (todas las mediciones se toman a temperatura ambiente, 23 °C). La viscosidad del lodo viene determinada por la relación de masa disolvente/polímero y la longitud de la cadena del polímero, así como por la masa de disolvente en relación con la masa total del lodo. Un lodo de ejemplo fabricado con los materiales y métodos descritos en la presente memoria presenta un carácter significativamente más newtoniano que los lodos de ánodos de iones de litio convencionales. Un fluido newtoniano es un fluido en el que las tensiones viscosas que surgen del flujo del fluido son linealmente proporcionales a la velocidad de deformación o al rango de cambio en la deformación del fluido. Esto significa que cuando se aplica una fuerza de cizallamiento al lodo descrito en la presente memoria, el lodo no presenta tanto adelgazamiento por cizallamiento en relación con los lodos de ánodos de iones de litio convencionales. Esto tiene implicaciones en el proceso de mezclado y recubrimiento de los ánodos, ya que el lodo se puede mezclar a un número de revoluciones mucho mayor y se puede recubrir con éxito a espesores muy bajos. La naturaleza de bajo adelgazamiento por cizallamiento del lodo se puede estudiar utilizando un viscosímetro Brookfield, que es un instrumento común en la caracterización reológica. En algunas formas de realización, el lodo tiene una viscosidad Brookfield que oscila entre 3000 y 6000 centipoise (cP) entre rotaciones del husillo (husillo de acero #64) de 12 a 100 RPM a temperatura ambiente, variando en menos de 1000 cP para una mezcla de lodo dada. La variación relativamente baja de la viscosidad en un intervalo de fuerza de cizallamiento (descrito por la rotación del husillo en RPM) sugiere la naturaleza newtoniana de los lodos. La viscosidad de otros lodos de ejemplo oscila desde 3500 a 5000 cP entre 20 y 100 RPM a temperatura ambiente.

Los parámetros de mezcla del lodo contribuyen al rendimiento del ánodo resultante. Junto con los porcentajes de masa, la mezcla de polvos y la viscosidad del lodo, el tiempo de agitación y el volumen del lodo son factores importantes para determinar la calidad del recubrimiento de polímero sobre el material activo. El tiempo de agitación de los lodos es importante para permitir un recubrimiento uniforme del polímero sobre las partículas de material activo en suspensión. En algunas formas de realización, son suficientes tiempos de mezcla de los lodos de hasta 12 horas. En algunas formas de realización, tiempos de agitación inferiores, como agitaciones de 2 horas, son suficientes con el equipo adecuado.

La mezcla de lodos se puede realizar con una gran variedad de equipos. Las mezcladoras centrífugas planetarias al vacío y sin vacío (por ejemplo, la mezcladora "Thinky Mixer" o "ross"), las mezcladoras al vacío de dispersión planetaria de lodos, las mezcladoras de dispersión planetaria doble, los homogeneizadores y la simple agitación en un vaso de precipitados con una barra agitadora sobre una placa agitadora pueden crear condiciones de mezcla adecuadas.

El volumen del lodo es importante porque debe haber una cantidad adecuada de material para crear una mezcla adecuada. El volumen del lodo también influye en el rendimiento electroquímico de los ánodos resultantes. Si el volumen del lodo es demasiado bajo, una parte relativamente grande del material no se agitará/mezclará y no se aplicará un recubrimiento uniforme. Por ejemplo, las mezclas compuestas por 200 mg de material activo más polvos de polímero y 1,6 g de disolvente (87,5 % de disolvente en masa del lodo total) no se mezclarán correctamente. No hay suficiente lodo para crear una mezcla suficiente en este caso, independientemente del método de mezcla. Los lodos que utilizan 1,2 g de material activo más polvos de polímero en 8,4 g de disolvente (87,5 % de disolvente en

masa del lodo total) se mezclan bien, al igual que los lodos que utilizan 1,2 g de material activo más polvos de polímero en 4-6 g de disolvente, lo que da como resultado un recubrimiento uniforme de polímero sobre el material activo. Sin embargo, este contenido en sólidos (12,5 % en peso de sólidos) no es adecuado para el recubrimiento de equipos de fabricación a gran escala. Estos lodos tendrán viscosidades demasiado bajas y no podrán recubrirse por medio de métodos de rollo a rollo (por ejemplo, barra de coma, troquel de ranura, etc.).

La calidad del recubrimiento de PAN sobre el material de silicio, resultante de los parámetros mencionados anteriormente, adquiere una importancia creciente a medida que aumenta la carga másica del ánodo. La homogeneidad y el espesor del recubrimiento se pueden comprobar utilizando microscopía, como la microscopía electrónica de transmisión. Los recubrimientos de PAN que dan lugar a una fuerte retención de la morfología durante todo el ciclo electroquímico deben tener un espesor de al menos 3 a 5 nanómetros, encontrarse en todas las superficies de las partículas de material activo y estar presentes en todo el electrodo. En la Figura 2 se muestran ejemplos de recubrimientos de ejemplo formados utilizando los métodos descritos anteriormente. La espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS) resalta el recubrimiento de silicio y PAN (d). Las partículas de toda la matriz del electrodo presentan un recubrimiento uniforme de 3 a 5 nm.

Al preparar el lodo, también puede ser conveniente añadir aditivos de electrodo capaces de mejorar el rendimiento de las baterías de iones de litio de celda completa. Los aditivos de electrodo de ejemplo incluyen, entre otros, polvos metálicos de litio (como el polvo metálico de litio estabilizado, SLMP) y nitrato de litio (LiN), así como otros polvos y sales con alto contenido de litio. Estos polvos secos se pueden añadir directamente al lodo y se pueden mezclar con los demás componentes del lodo. También se puede añadir ácido oxálico al lodo para mejorar las propiedades de dispersión y adherencia.

Por lo general, el polímero se disuelve en el disolvente. A continuación, el lodo se mezcla para que el material polimérico recubra adecuadamente el polvo de material activo, que está disperso en la solución de polímero/disolvente.

Recubrimiento del electrodo

Después de mezclar un lodo, ésta se vierte sobre un sustrato colector de corriente por medio de, por ejemplo, métodos de recubrimiento de rollo a rollo. Las máquinas de recubrimiento de rollo a rollo se pueden utilizar para crear cientos de metros de electrodo en una sola pasada. El proceso de recubrimiento rollo a rollo viene determinado por las propiedades físicas del lodo (por ejemplo, cizallamiento, viscosidad, etc.). La lámina colectora de corriente se arrastra a través del recubridor a una velocidad de 0,2 a 50 metros/minuto, y la lámina recubierta pasa por un secador a una temperatura de 30 a 70 °C para los lodos a base de agua y de 110 a 160 °C para los lodos a base de disolvente. En el caso de la tecnología descrita en esta solicitud, la temperatura del secador se debe fijar entre 30 y 70 °C a pesar de tratarse de un sistema con base de disolvente.

Un factor importante para el recubrimiento del electrodo es la carga de masa areal de silicio por centímetro cuadrado resultante, la capacidad que proporciona y cómo se corresponden estas cifras con las del cátodo utilizado en la celda completa. Con el fin de emparejarse con materiales de cátodo de alta energía, incluidos los "NMC ricos en níquel" (cátodos de óxido de níquel, manganeso y cobalto), la capacidad areal del ánodo debe ser de 1,3 a 2,0 veces la capacidad areal del cátodo. Este factor se conoce en la industria como "relación N/P" (capacidad del electrodo negativo/capacidad del electrodo positivo). En las celdas de iones de litio convencionales que contienen ánodos de grafito, la relación N/P suele ser de 1,1 a 1,2, y se establece para evitar que el litio se deposite en el ánodo durante los ciclos. La relación N/P ideada para el sistema descrito en la presente memoria está diseñada para cubrir las pérdidas de eficiencia durante el ciclado inicial y para "fijar" el voltaje de media celda del ánodo entre 0,01 y 1,5 V frente a Li/Li⁺. Si la relación N/P es demasiado baja, la tensión de la semicelda del ánodo cae por debajo de 0,01 V (debido a la litación completa y excesiva del silicio) y el ánodo se destruirá. Esto se ilustra en la Figura 3. La Figura 4 muestra una celda con una relación N/P pobre comparada con una celda con una relación N/P fuerte. Una mayor relación N/P relativa también evita las arrugas y deformaciones de las películas ánódicas debidas a la expansión y contracción del material de silicio presente en las películas. Una relación N/P deseable depende de la carga de masa de silicio en relación con la masa total de la película ánódica. Si la película ánódica contiene entre un 20 y un 50 % en peso de silicio, la relación N/P debería ser de 1,2 a 1,6. Si la película ánódica contiene más de 50 % en peso de silicio, la relación N/P debe ser superior a 1,6. En algunas formas de realización, el porcentaje en peso de silicio en el ánodo se puede sumar a "1" para obtener la relación N/P mínima del sistema. En otras palabras, si el ánodo contiene un 40 % en peso de silicio, la relación N/P del sistema de celda completa resultante debe ser superior a 1,4.

Sustrato colector de corriente

El sustrato colector de corriente, normalmente una lámina metálica, se utiliza para mover electrones desde el exterior de la celda a los electrodos, y viceversa. El lodo de electrodos se vierte sobre la lámina formando un recubrimiento de espesor uniforme. Para que la batería de iones de litio funcione correctamente, el recubrimiento del electrodo se debe adherir adecuadamente a la lámina colectora de corriente y debe mantener esta adherencia durante todo el ciclo. En electrodos de aleación, como los de silicio, esto es especialmente difícil cuando se utilizan electrodos de gran formato (que tienden a ser muy gruesos) dadas las propiedades de expansión del material activo. El aglutinante conductor se encarga de adherir la película ánódica al sustrato colector de corriente; en los electrodos de gran formato es necesario que haya suficiente aglutinante presente para permitir la adherencia. En el sistema de silicio más PAN descrito en la presente memoria, el contenido mínimo de polímero permitido es del 10 al 25 % de PAN en relación con la masa total

del recubrimiento del ánodo. Esto es exclusivo de los ánodos de silicio de gran formato a escala con un espesor superior a 5 micrómetros.

De manera significativa y sorprendente, las propiedades físicas del sustrato colector de corriente son de gran importancia para el rendimiento de las láminas de ánodo resultantes. Junto con la composición del ánodo, las propiedades físicas del sustrato colector de corriente permiten la longevidad de la celda. La lámina de cobre es un sustrato colector de corriente de ejemplo y es el más utilizado comúnmente en las celdas de Li-ion convencionales. Las propiedades de la lámina de cobre se describen en la presente memoria.

Una propiedad física importante en el cobre relativa a la adherencia de la película anódica es la rugosidad de la superficie. Una medida de la rugosidad es la altura de diez puntos o altura máxima (R_z). Se trata de un valor medio cuadrático. R_z se define como la media de los números de pico a valle en un área de exploración dada, con al menos cinco puntos consecutivos medidos (cinco picos más altos + cinco valores más altos = 10 puntos). En algunas formas de realización de los ánodos descritos en la presente memoria, para mantener la adherencia durante todo el ciclo, el cobre R_z debe ser de al menos 1,5 micrómetros. Otras formas de realización con materiales activos más grandes pueden requerir una mayor rugosidad superficial de hasta 6 a 7 micrómetros. Otras formas de realización con materiales activos a nanoescala requieren valores de R_z superiores a 0,5 micrómetros. Las láminas de cobre utilizadas en los ánodos de iones de litio convencionales o comercializados anteriormente suelen tener valores de R_z inferiores o iguales a 0,5 micrómetros.

Otra medida de la rugosidad superficial es la altura media aritmética (S_a), que expresa la magnitud de la diferencia de altura de cada punto en comparación con la media aritmética de la superficie. Todavía otra medida de la rugosidad de la superficie es la relación de área interfacial desarrollada (S_{dr}), que es el porcentaje de la superficie del área aportado por la textura en comparación con el área de definición plana (es decir, una superficie completamente nivelada tiene $S_{dr} = 0$). Cada uno de estos parámetros, junto con sus magnitudes relativas, son importantes para el rendimiento del sistema descrito en la presente memoria.

Como se ha mencionado anteriormente, la rugosidad superficial del cobre necesaria para un rendimiento viable depende en gran medida del tamaño del material activo. Los datos actuales sugieren que si la expansión de la película del electrodo es inferior al 50 % en el eje z (normal al sustrato del electrodo) y el tamaño de las partículas del material activo es superior a 500 nanómetros, el cobre con una rugosidad superficial R_z superior a 0,5 micrómetros proporciona el mejor rendimiento. Si la expansión de la película del electrodo es superior al 50 % en el eje z (normal al sustrato del electrodo) y el tamaño de las partículas de material activo es superior a 500 nanómetros, el cobre con una rugosidad superficial R_z superior a 2 micrómetros ofrece el mejor rendimiento.

Por desgracia, la mayor rugosidad de la superficie se asocia a un mayor espesor necesario, lo que va en detrimento de la densidad de energía de la batería, ya que el colector de corriente más grueso (un material auxiliar que no contribuye a la capacidad de la celda) ocupa espacio y no aporta energía. La mejora de la adherencia en superficies de cobre más rugosas se explica por el aumento del área superficial disponible para la adherencia entre el polímero conductor y el cobre. Con referencia a la Figura 5, se tomaron imágenes de diversas superficies de cobre con un microscopio óptico para compararlas.

En la Figura 5 también se muestran los rendimientos de las semiceldas que contienen un ánodo de silicio más PAN, lo que demuestra la clara necesidad de una rugosidad adecuada de la superficie de cobre para mantener la adherencia a la película anódica durante muchos ciclos de carga-descarga, en función de la morfología del material activo y de la estructura de la película anódica. En las semiceldas, la eficiencia coulombica (CE) del primer ciclo es mayor y las CE se estabilizan mucho más rápidamente en las celdas que contienen láminas de cobre más rugosas; esto se atribuye al mantenimiento del contacto electrónico en la celda y a un transporte de electrones más rápido. El comportamiento CE y las propiedades asociadas de transporte/adhesión de electrones se manifiestan en celdas completas de mayor rendimiento con partículas de material activo de tamaño superior a 500 nanómetros, según se muestra en la Figura 6. En las celdas completas que contienen películas colectoras de corriente anódica con R_z igual o inferior a 1 micrómetro, el rendimiento de la celda disminuye gradualmente y acaba fallando al cabo de 50 ciclos.

La Figura 7 muestra un resumen de los diversos tipos de cobre, sus parámetros de rugosidad correspondientes y un espectro de perfilómetro de superficie representativo del primer tipo de cobre (cobre "O.M. 10um (rugoso)"). Los tipos de cobre sombreados ("O.M. 10um (rugoso)" y "VL10|23um") ofrecen el mejor rendimiento en toda una gama de tipos de material de silicio y microestructuras de película anódica. Los materiales mostrados en la Figura 7 son los que mejor funcionan en general con el sistema de electrodos a escala descrito en la presente memoria. De este modo, se utiliza un nuevo parámetro, S_a/S_{dr} , para describir las láminas de cobre con mejor rendimiento basándose en los parámetros de rugosidad. S_a/S_{dr} describe la relación entre la magnitud de la altura media de los picos y valles en la superficie de la lámina y el porcentaje de superficie causado por la rugosidad. En otras palabras, un S_a/S_{dr} alto significa que la superficie de cobre tiene picos muy altos en relación con la rugosidad total y tienen una frecuencia baja, mientras que el S_a/S_{dr} cercano a 1 sugiere que las alturas de los picos/valles de la superficie de cobre están distribuidas de forma más equitativa. El S_a/S_{dr} más cercano a 1 se considera favorable, y el S_a/S_{dr} inferior a 3 resulta suficiente para obtener un alto rendimiento con una serie de tipos de materiales de silicio y composiciones y microestructuras de película anódica.

Calandrado de electrodos

En algunas formas de realización, el electrodo se seca después del recubrimiento en el equipo de recubrimiento rollo a rollo con la temperatura del secador que se debe ajustar de 30 a 70 ° C con flujo de aire. Tras el vertido del lodo en la lámina colectora de corriente y el secado/evaporación del disolvente, los ánodos de grafito convencionales se calandran hasta aproximadamente el 70 % del espesor original de la película. Este calandrado da lugar a porosidades aproximadamente del 40 y al 50 %. Un proceso de este tipo proporciona un mayor grado de contacto de las partículas, al tiempo que todavía permite una penetración adecuada del electrolito. Por encima del 50 % de porosidad, los ánodos convencionales carecen de la resistencia mecánica suficiente para soportar la producción y el funcionamiento de la batería. El sistema descrito en la presente memoria es diferente. El electrodo requiere una mayor porosidad con el fin de absorber la expansión de volumen del material de silicio, y una mayor área superficial inter-película es ventajosa para la formación de una capa SEI robusta y un transporte de iones Li^+ más rápido. Los ánodos descritos en la presente memoria, incluido el ánodo de silicio más PAN, se calandran hasta una porosidad del 40 al 70 %. Las porosidades de ejemplo del compuesto Si-cPAN serán del 50 al 60%. Esto se compara con los ánodos de grafito tradicionales, que tienen una porosidad aproximadamente del 30 y el 40%. Los electrodos tradicionales que contienen silicio, que hoy en día tienen hasta un 15 % en peso de Si, (aglutinantes PAA, CMC, SBR, etc.) tienen porosidades que oscilan desde el 40 al 50 %. Los materiales activos que presentan mayores grados de expansión requieren electrodos con porosidades más elevadas.

Tratamiento térmico de electrodos

Un aspecto importante del ánodo descrito en la presente memoria reside en la capacidad de un aglutinante polimérico conductor para actuar como material aglutinante y como matriz conductora electrónica capaz de proporcionar una transferencia de carga eficaz en todo el material compuesto. La creación de una película anódica de alto rendimiento de este tipo a escala es realmente difícil y requiere la comprensión de muchas complejidades, como se describió anteriormente, pero otra capa de complejidad se añade por la necesidad de tratar muchos polímeros conductores con el fin de lograr la conductividad electrónica. El polímero conductor de ejemplo que se describe en la presente memoria (por ejemplo, PAN) se puede calentar en una atmósfera reductora o al vacío con el fin de que presente conductividad electrónica. Al mismo tiempo, el polímero se puede tratar de tal forma que la matriz polimérica no se vuelva demasiado quebradiza para los efectos mecánicos de los ciclos de la batería (causados por el tratamiento térmico a temperaturas muy altas o en una atmósfera inadecuada). Por otra parte, el tratamiento se debe realizar de tal forma que los componentes auxiliares del electrodo (es decir, el cobre) no se vean afectados y permanezcan en condiciones para el funcionamiento de la batería.

Muchos polímeros conductores son capaces de sufrir transformaciones químicas que dan lugar a conductividad electrónica, pero la mayoría necesitan la adición de reticulantes para catalizar estas reacciones químicas. El PAN y los copolímeros de PAN son únicos en el sentido de que son autocatalíticos mediante procesos de tratamiento térmico. El PAN es un polímero orgánico lineal semicristalino único con fórmula molecular $(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_n$. La estructura molecular del PAN se compone de cadenas de carbono con grupos nitrilo coordinados. La química del PAN es de especial interés debido a su reacción de ciclización autocatalítica única y a su reticulación mediante estabilización térmica. Las cadenas de PAN se degradan antes de alcanzar el estado fundido y el proceso de degradación, comúnmente denominado "ciclización", convierte las cadenas lineales de PAN en estructuras conjugadas termoestables en forma de escalera que no fluyen ni se disuelven. Esto se ilustra en la Figura 8. Esta estabilización térmica permite a las fibras resistir las temperaturas de carbonización y grafitización (aproximadamente de 1.000 a 3.000 °C) y producir fibras de carbono de alto rendimiento sin pérdida excesiva de peso ni escisión de la cadena.

La estabilización térmica de PAN hace referencia a la conversión a baja temperatura (generalmente de 200 a 300 °C) de las fibras de polímero en una fibra resistente a altas temperaturas. La conversión es necesaria para que las fibras sobrevivan a la carbonización (800 a 1300 °C) y grafitización (1300 a 3000 °C) con el mayor rendimiento de carbono posible y propiedades superiores. Las principales reacciones químicas que intervienen en este proceso se conocen como ciclización, deshidrogenación, oxidación y reticulación, que dan lugar a la formación de una estructura en escalera conjugada térmicamente estable.

La ciclización es una reacción importante durante la estabilización del PAN y un objetivo principal para el tratamiento del ánodo descrito en la presente memoria. La ciclización tiene lugar cuando el enlace de nitrilo ($\text{C}=\text{N}$) reacciona para desarrollar la reticulación entre moléculas de PAN, creando un doble enlace ($\text{C}=\text{N}$) y un polímero en escalera conjugado estable de anillos de piridina fusionados. La estabilidad térmica de la fibra estabilizada se atribuye a la formación de la estructura en escalera por ciclización de los grupos nitrilo, lo que permite el funcionamiento del PAN estabilizado a altas temperaturas con una volatilización mínima del material carbonoso. La ciclización es la razón por la que las fibras estabilizadas cambian de color, pasando del blanco al amarillo y del marrón al negro. La ciclización es exotérmica y tiene el potencial para dañar las fibras si se produce con demasiada rapidez. Las fibras se pueden encoger excesivamente, perder una masa significativa e incluso fundirse y fusionarse. Por el contrario, si el procedimiento de estabilización es demasiado conservador (tanto con el tiempo como con el calor), las fibras sólo se estabilizarán parcialmente. A diferencia de la deshidrogenación, la ciclización no necesita la presencia de oxígeno para producirse, por lo que puede tener lugar en una atmósfera inerte. La atmósfera de reacción es importante en el método descrito en la presente memoria, ya que los colectores de corriente de láminas de cobre del ánodo intervienen

en los tratamientos térmicos del PAN y cualquier exposición al oxígeno a temperaturas superiores a 100 °C oxidará las láminas creando problemas de deficiencia (resistencias electrónicas y reacciones electroquímicas secundarias).

En las formas de realización descritas en la presente memoria, el PAN se trata únicamente hasta su fase de estabilización (concretamente, "ciclización") y, a continuación, el polímero conjugado a base de piridina resultante se aplica como aglutinante/recubrimiento de electrodos con propiedades mecánicas robustas, así como con propiedades electrónicas intrínsecas. La razón de desviarse del procedimiento convencional de estabilización para obtener carbono de alto rendimiento y alto rendimiento (oxidación, deshidrogenación y ciclización para llevar a cabo la carbonización y grafitización) es evitar la formación de un recubrimiento altamente orientado (alineación de planos basales), rígido y quebradizo alrededor de un material activo propenso a altos grados de expansión y contracción.

La estabilización del PAN de moléculas lineales a compuestos poliméricos en escalera mediante ciclización se puede realizar calentando en un medio inerte desde 100 a 500 °C, con una temperatura de ejemplo para el tratamiento térmico de ciclización del PAN a 300 °C, a un ritmo de 5 °C/min con un tiempo de mantenimiento de 2 a 12 horas a la temperatura pico. La aplicación de una serie de temperaturas permitió determinar el mejor pico para el rendimiento electroquímico de una configuración PAN/Silicio. La Figura 9 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido de imágenes (SEM) y análisis de espectroscopía de energía dispersiva (EDS) de algunas de estas muestras de nanocompuestos impulsado por polímero. Las muestras de PAN/silicio se ensayaron utilizando los métodos descritos anteriormente y otras se trataron posteriormente para la carbonización de PAN y se mantuvieron durante 1 hora a temperaturas máximas de 500 °C, 600 °C, 700 °C, 800 °C, 900 °C y 1000 °C bajo una misma atmósfera de argón. De nuevo, la velocidad de calentamiento de 5°C/min se mantuvo también para esta segunda fase de calentamiento. Las Figuras 10 y 11 ilustran los datos electroquímicos de diversas pruebas de tratamiento térmico.

Además de los parámetros de tratamiento de tiempo y temperatura de calentamiento, son importantes el equipo utilizado y las condiciones atmosféricas resultantes. El ánodo se debe tratar al vacío o con un flujo de gas inerte, como se describió anteriormente. El argón y el nitrógeno son atmósferas de gas inerte de ejemplo, con presiones de 20 a 80 PSI que proporcionan las condiciones de calentamiento más constantes. El tratamiento Fleat al vacío también permite unas condiciones de ciclización adecuadas y unos ánodos de alto rendimiento. Estas atmósferas se pueden proporcionar en diversos tipos de equipos, que incluyen hornos tubulares, cajas de guantes, hornos de vacío u otros hornos con atmósfera controlada. El flujo de gas durante el tratamiento térmico permite mejorar el calentamiento y el rendimiento electroquímico, ya que los subproductos de la reacción química del polímero (incluida la desgasificación de hidrógeno durante la ciclización del PAN) se eliminan del sistema y, por consiguiente, no pueden reaccionar con el sustrato del electrodo o del colector de corriente. El flujo de gas a través del horno tubular se debe ajustar a una velocidad de 100 a 1.000 litros por hora para obtener el mejor rendimiento. En un solo horno, se puede tratar un rollo entero de ánodo, o varios rollos de ánodo, en un solo horno. También se puede añadir un horno de atmósfera controlada al sistema de recubrimiento de rollo a rollo estándar de la industria utilizado para la fabricación de electrodos. Normalmente, el electrodo pasa por un horno de secado inmediatamente después del recubrimiento; el electrodo también podría pasar por un horno de atmósfera controlada tras el secado inicial con condiciones establecidas para inducir la transformación química del polímero (es decir, la ciclización del PAN) antes de ser enrollado en una bobina. En lugar de este equipo, los hornos tubulares proporcionan un medio comercialmente viable para tratar grandes rollos de ánodo, incluido el compuesto de silicio/poliacrilonitrilo.

De particular importancia, especialmente en lo que hace referencia a la fabricación a escala comercial, es el hallazgo de que el tiempo de calentamiento y la velocidad de incremento del calor se deben ajustarse en función de la microestructura y el tamaño del ánodo. En concreto, el espesor del ánodo, el porcentaje en peso de PAN y la cantidad de material del ánodo sometido a tratamiento afectan a estos parámetros de procesamiento. Como se muestra en la Figura 12, un tiempo de calentamiento de tan sólo 2 horas puede ser suficiente para obtener un rendimiento electroquímico adecuado.

Rendimiento electroquímico

La Figura 13 presenta datos de ejemplo de una semicelda de ánodo de microsilicio:poliacrilonitrilo (Si: PAN) fabricada mediante los métodos descritos en la presente memoria. Las cargas de masa, el procesamiento y la composición de la materia resultante son suficientes para el uso comercial. La Figura 14 presenta datos de ejemplo de una celda completa que comprende el ánodo de ejemplo descrito en la presente memoria y un cátodo de alta energía "rico en níquel" ("NMC[622]").

De lo anterior se desprende que las formas de realización específicas de la invención se han descrito en la presente memoria con fines ilustrativos, pero que se pueden introducir diversas modificaciones sin apartarse del alcance de la invención. Por consiguiente, la invención no está limitada excepto por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un ánodo que comprende:

5 un sustrato colector de corriente con una rugosidad superficial Rz superior a 1,5 micrómetros; y una película que tiene un espesor de 10 a 80 micrómetros y se vierte sobre el colector de corriente, en donde la película comprende:

10 varias partículas de material activo, en donde las varias partículas de material activo se seleccionan del grupo formado por un material compuesto de silicio-carbono, carbono duro, grafito, grafeno, germanio, óxido de titanio, estaño, magnesio, antimonio, plomo y combinaciones de los mismos; y un recubrimiento de membrana de polímero conductor sobre las partículas de material activo, comprendiendo el recubrimiento de membrana de polímero conductor un polímero termoplástico tratado para convertirse en un compuesto en escalera ciclizado y no plástico.

15 2. El ánodo de la reivindicación 1, en donde las varias partículas de material activo comprenden un material compuesto de silicio-carbono; preferiblemente, en donde el material compuesto de silicio-carbono se selecciona del grupo formado por silicio-grafito, silicio-grafeno, silicio-carbono duro y combinaciones de los mismos.

20 3. El ánodo de la reivindicación 2, en donde el ánodo comprende 30-60 % en peso de partículas de material compuesto de silicio-carbono; preferiblemente, en donde el ánodo comprende más de o igual al 60 % en peso de partículas de material compuesto de silicio-carbono.

25 4. El ánodo de la reivindicación 1, en donde el polímero termoplástico tratado para convertirse en un compuesto en escalera ciclizado y no plástico se selecciona del grupo formado por poliácridonitrilo (PAN), poli(ácido acrílico) (PAA), carboximetilcelulosa (CMC), alginato y combinaciones de los mismos; preferiblemente, en donde el polímero termoplástico tratado para convertirse en un compuesto en escalera ciclizado y no plástico comprende poliácridonitrilo (PAN).

30 5. El ánodo de la reivindicación 1, en donde la porosidad de la película anódica está entre 50-70 %.

6. Un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende:

35 el ánodo de la reivindicación 1; un cátodo; y un electrolito; preferiblemente en donde el electrolito es un líquido iónico a temperatura ambiente a base de imida.

7. Un método de fabricación de un ánodo que comprende:

40 preparar un lodo colocando una mezcla de material activo, polvo aditivo y polvo de polímero en un disolvente capaz de disolver el polímero en polvo, en donde el polímero en polvo comprende un polímero termoplástico tratado para convertirse en un compuesto en escalera ciclizado y no plástico; verter el lodo sobre un sustrato colector de corriente, en donde el sustrato colector de corriente tiene una rugosidad superficial Rz superior a 1,5 micrómetros; 45 secar la película fundida, en donde la película fundida tiene un espesor de 10 a 80 micrómetros; y tratar térmicamente la película fundida; en donde el material activo se selecciona del grupo formado por un material compuesto de silicio-carbono, carbono duro, grafito, grafeno, germanio, óxido de titanio, estaño, magnesio, antimonio, plomo y combinaciones 50 de los mismos.

8. El método de la reivindicación 7, en donde el tratamiento térmico comprende aplicar calor a la película fundida a temperaturas de 200 a 400 °C durante un tiempo de 1 a 12 horas; preferiblemente, en donde la aplicación de calor de 200 a 400 °C se completa al vacío o con flujo de gas inerte.

55 9. El método de la reivindicación 7, en donde el lodo tiene una viscosidad Brookfield de 2000-6000 cP a 20 a 100 RPM utilizando un husillo #64, a temperatura ambiente.

60 10. El método de la reivindicación 7, en donde el material activo comprende un material compuesto de silicio-carbono; preferiblemente, en donde el material compuesto de silicio-carbono se selecciona del grupo formado por silicio-grafito, silicio-grafeno, silicio-carbono duro y combinaciones de los mismos.

11. El método de la reivindicación 7, en donde el material activo comprende el material compuesto de silicio-carbono y un material activo carbonoso; preferiblemente, en donde la proporción en peso de material compuesto de silicio-carbono:material carbonoso es de 10:90 a 90:10; más preferiblemente, en donde la proporción en peso de material compuesto de silicio-carbono:material carbonoso:polímero es de 30:55:15.

- 5 12. El método de la reivindicación 7, en donde el polímero termoplástico tratado para convertirse en un compuesto en escalera ciclizado y no plástico se selecciona del grupo formado por poliacrilonitrilo (PAN), poli(ácido acrílico) (PAA), carboximetilcelulosa (CMC), alginato y combinaciones de los mismos; preferiblemente, en donde el polímero termoplástico tratado para convertirse en un compuesto en escalera ciclizado y no plástico comprende poliacrilonitrilo (PAN).
- 10 13. El método de la reivindicación 7, en donde el polvo aditivo comprende un material seleccionado del grupo formado por polvo de metal de litio, nitruro de litio, ácido oxálico y combinaciones de los mismos.
14. El método de la reivindicación 7, en donde el disolvente se selecciona del grupo formado por N,N-dimetilformamida (DMF), dimetilsulfona (DMSO2), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilacetamida (DMAc), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y combinaciones de los mismos.
- 15 15. Un método de fabricación de un dispositivo de almacenamiento de energía que comprende:
- fabricar el ánodo de acuerdo con el método de la reivindicación 7;
disponer el ánodo, un cátodo y un electrolito dentro de una carcasa.

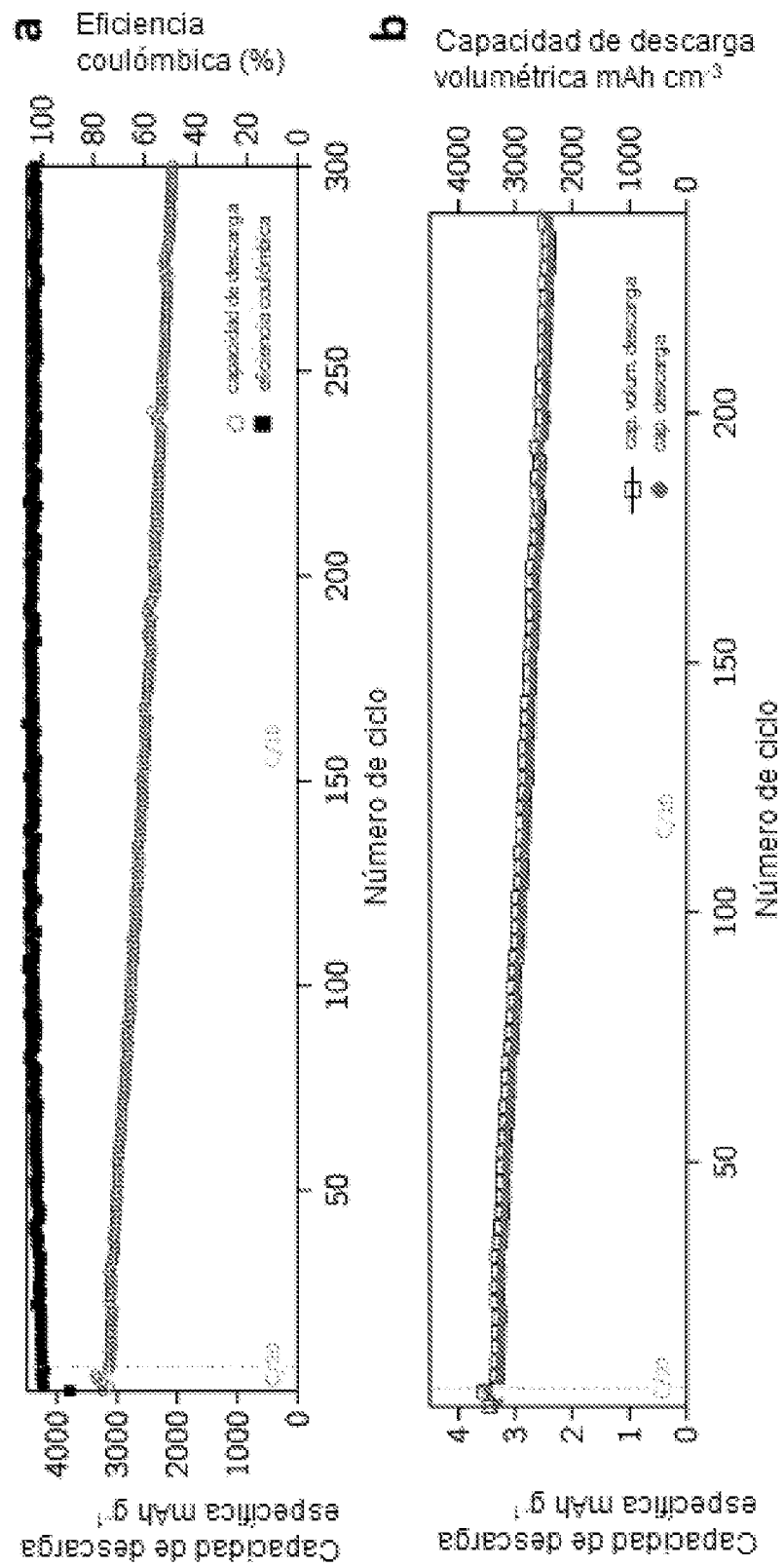


FIG. 1

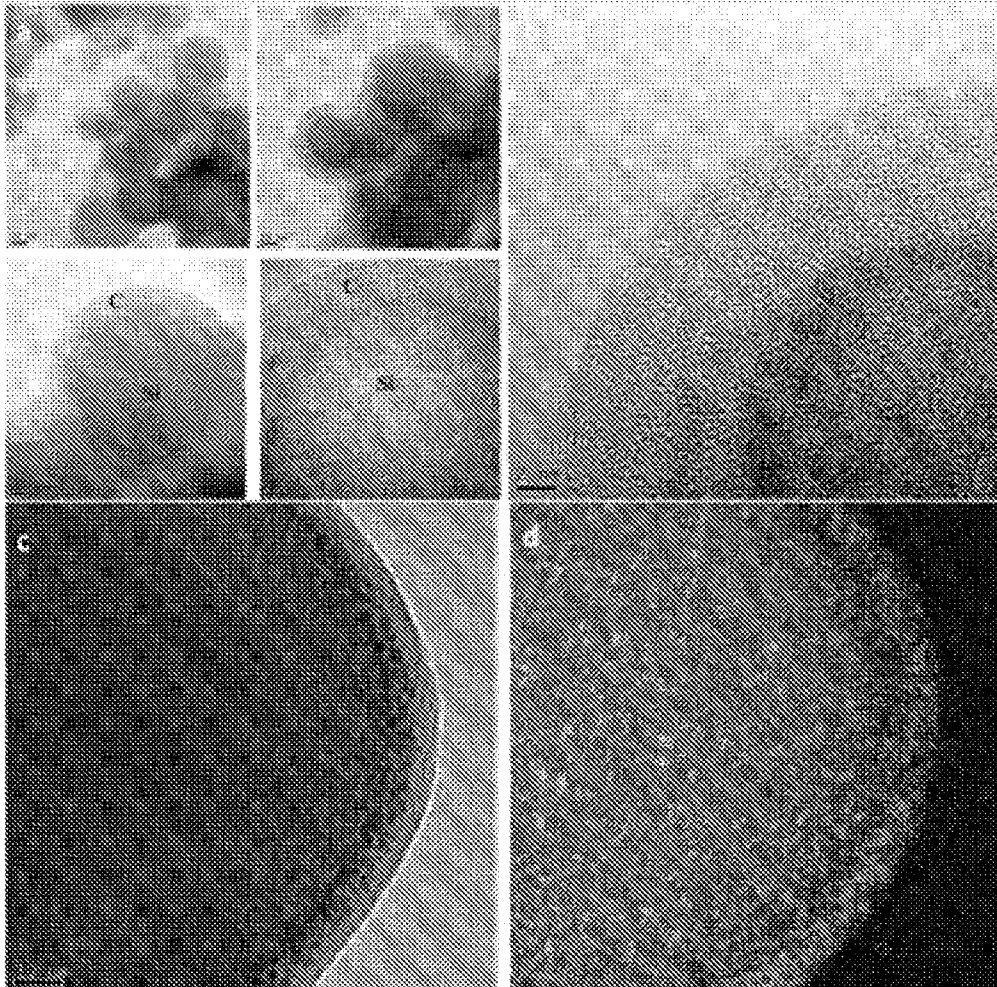


FIG. 2

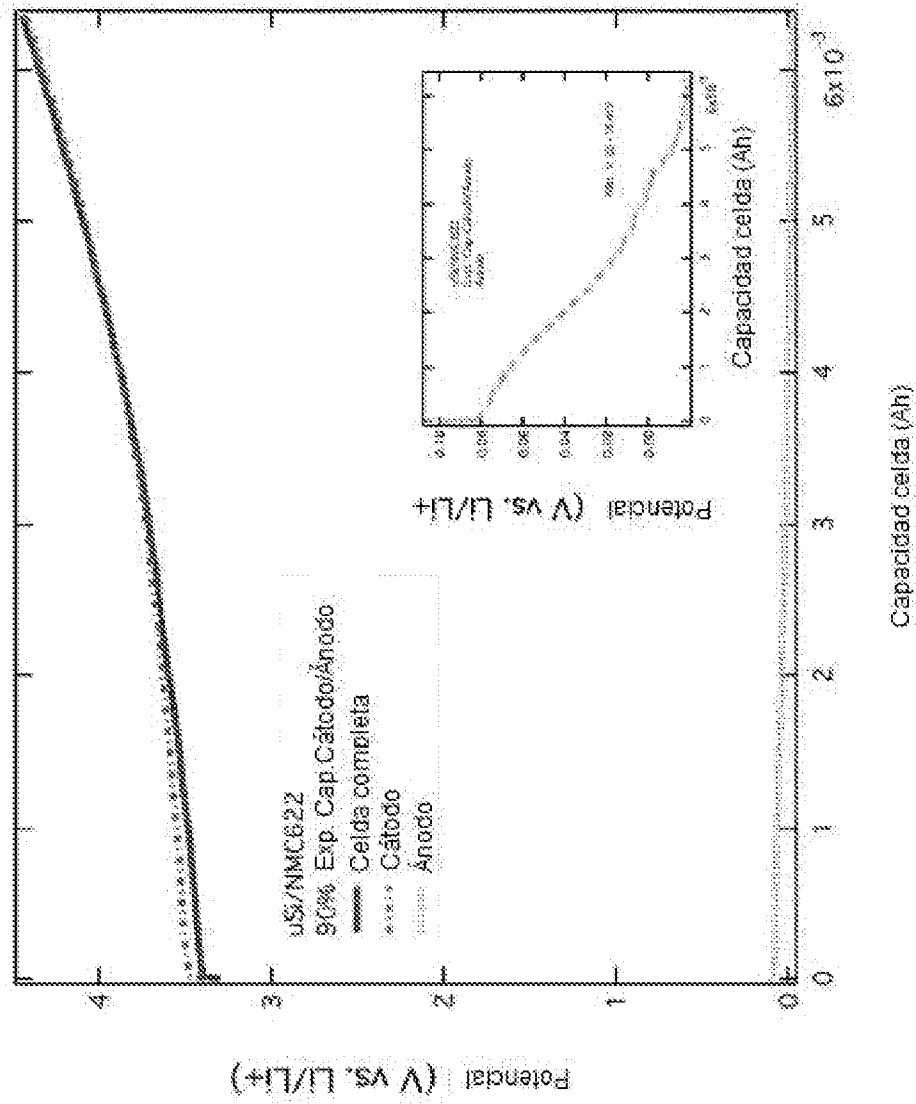


FIG. 3

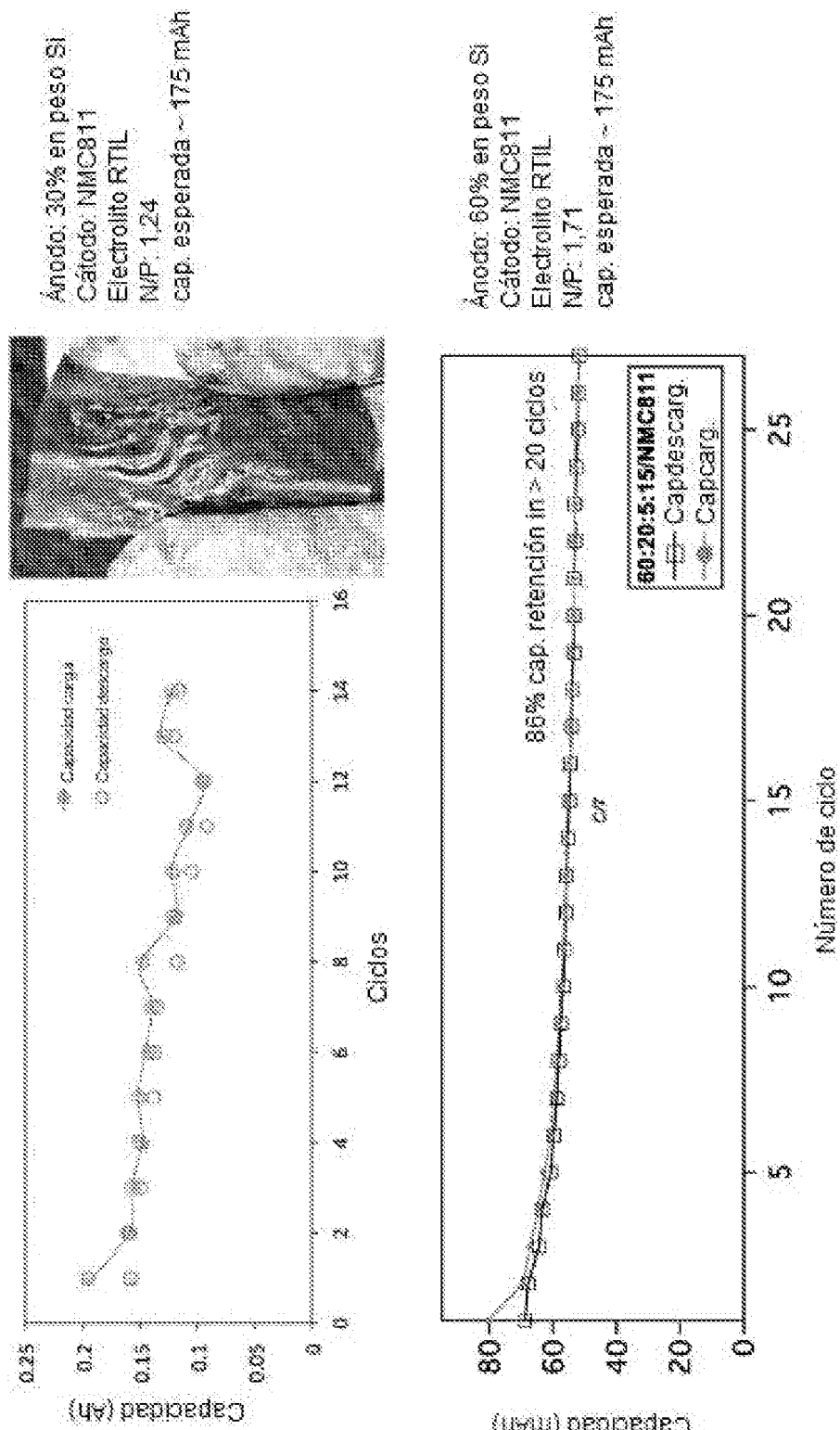


FIG. 4

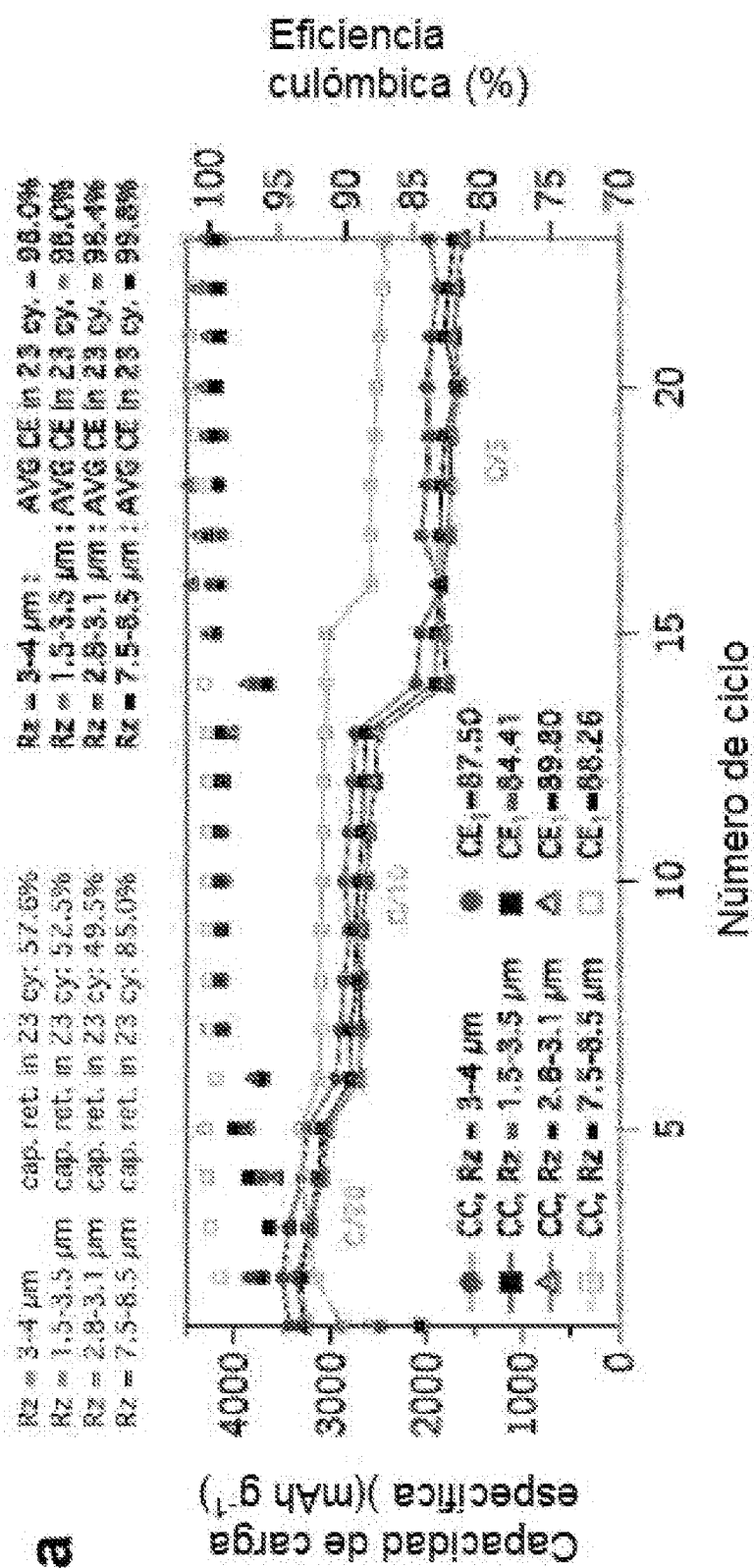


FIG. 5

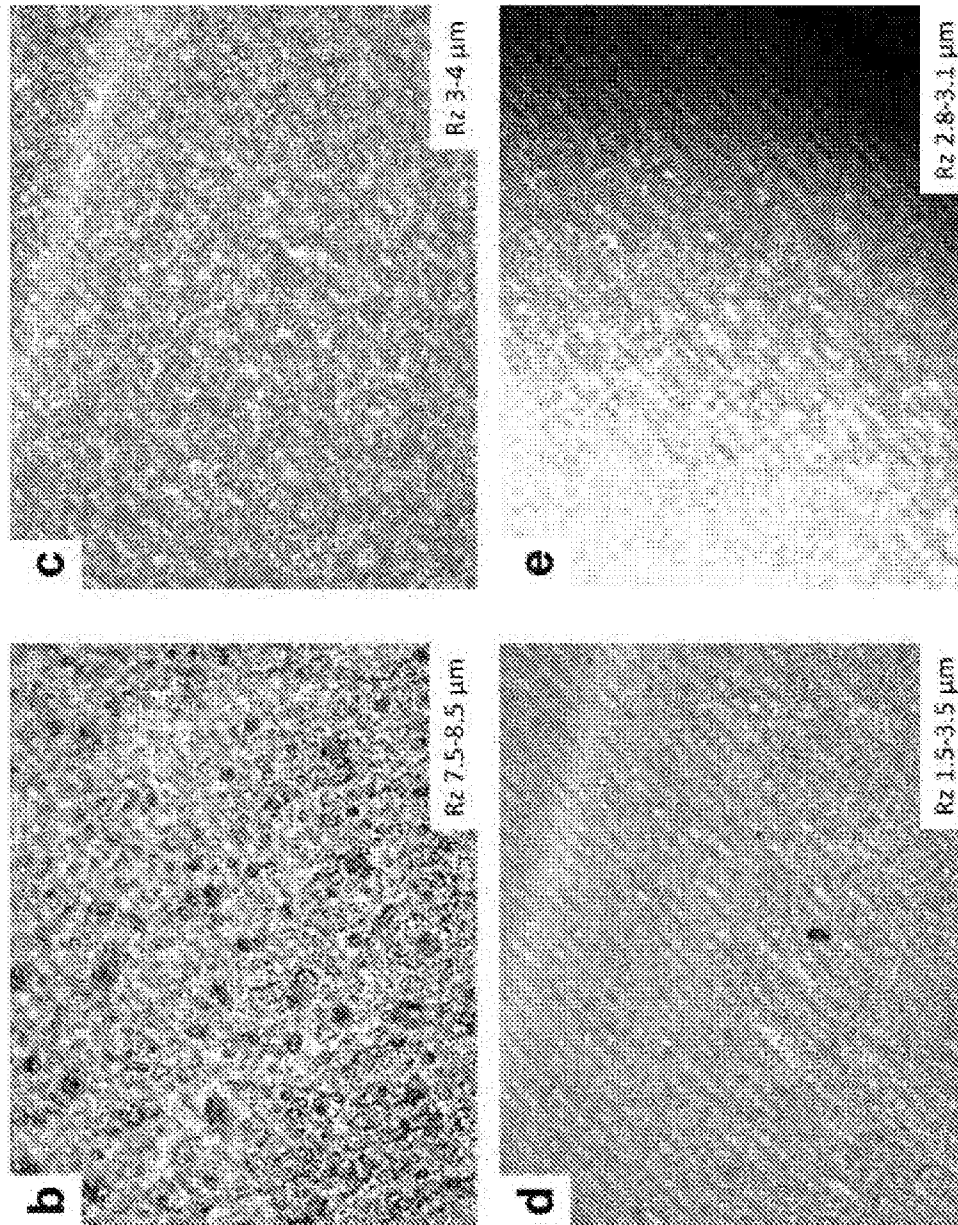


FIG. 5
(continuación)

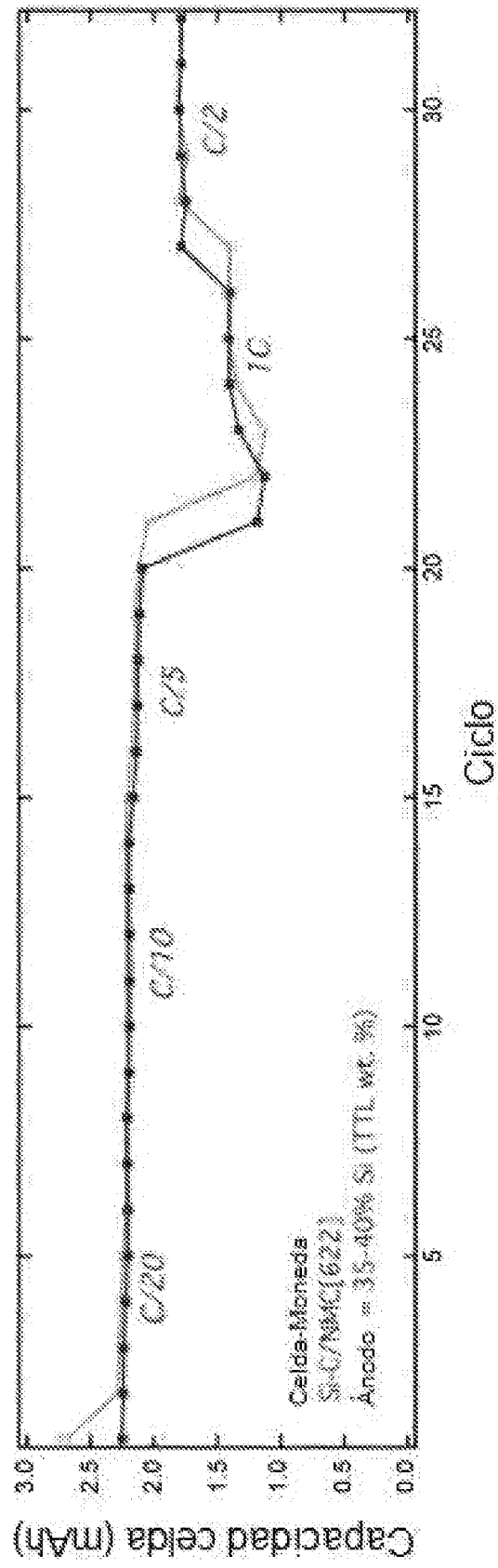


FIG. 6

Tipo de cobre	Sdr	Sa	Sa/Sdr
<i>O.M. 10um (rough)</i>	0.53	0.677	1.277
<i>O.M. 10um (matte)</i>	0.18	0.451	2.506
<i>VL10/23 um</i>	1.24	1.707	1.377
<i>O.M. 18 um (bad side)</i>	0.23	0.635	2.761

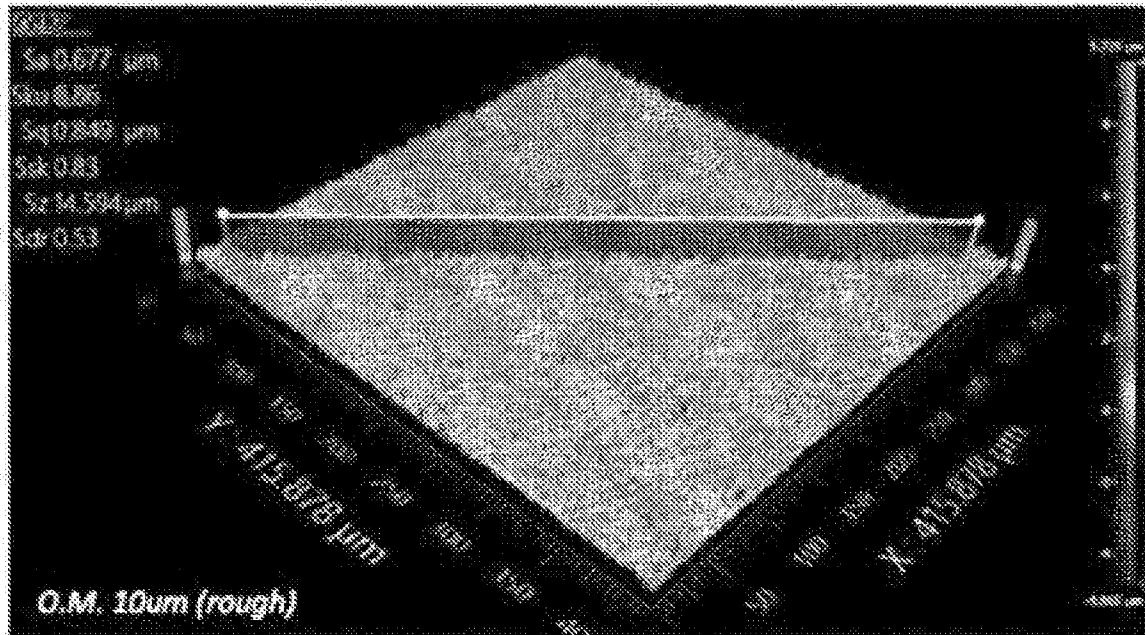


FIG. 7

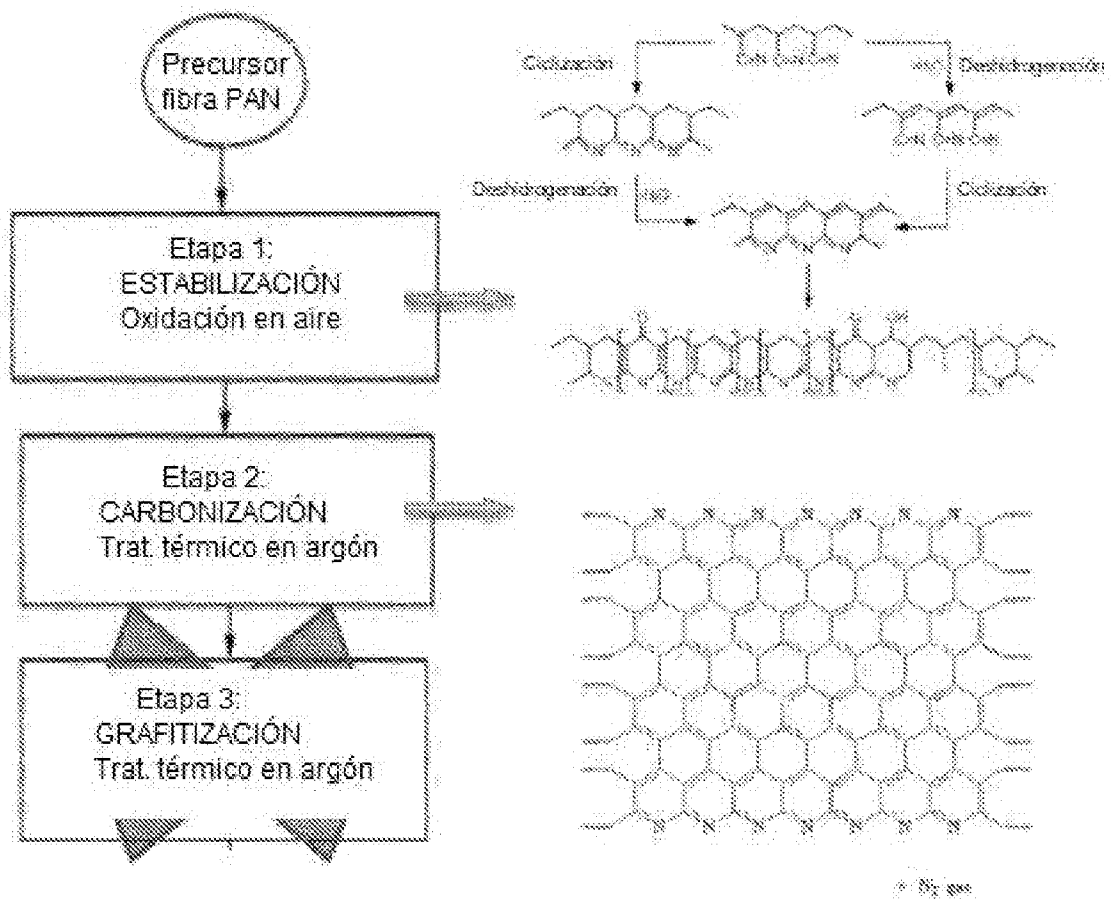


FIG. 8

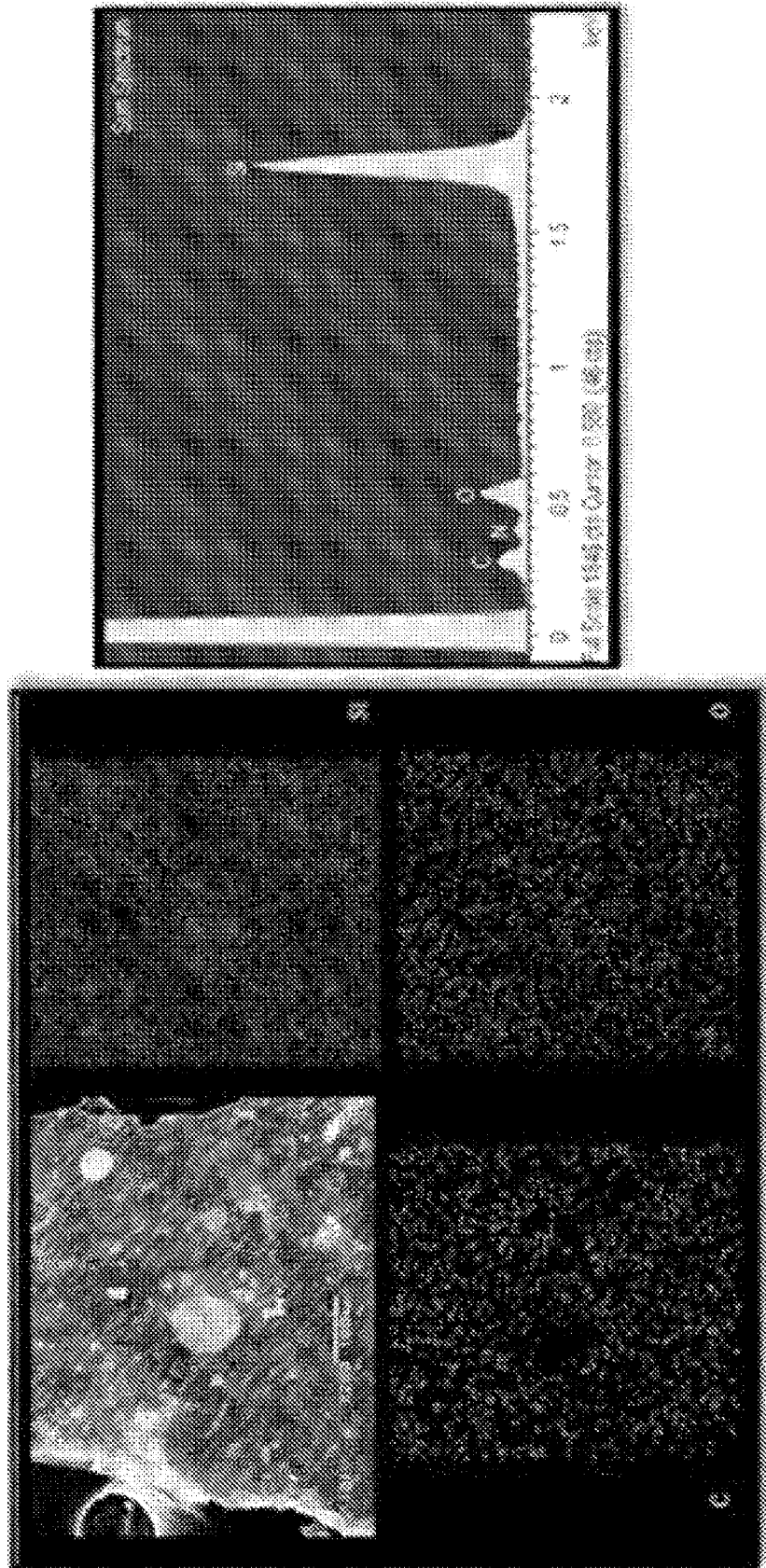


FIG. 9

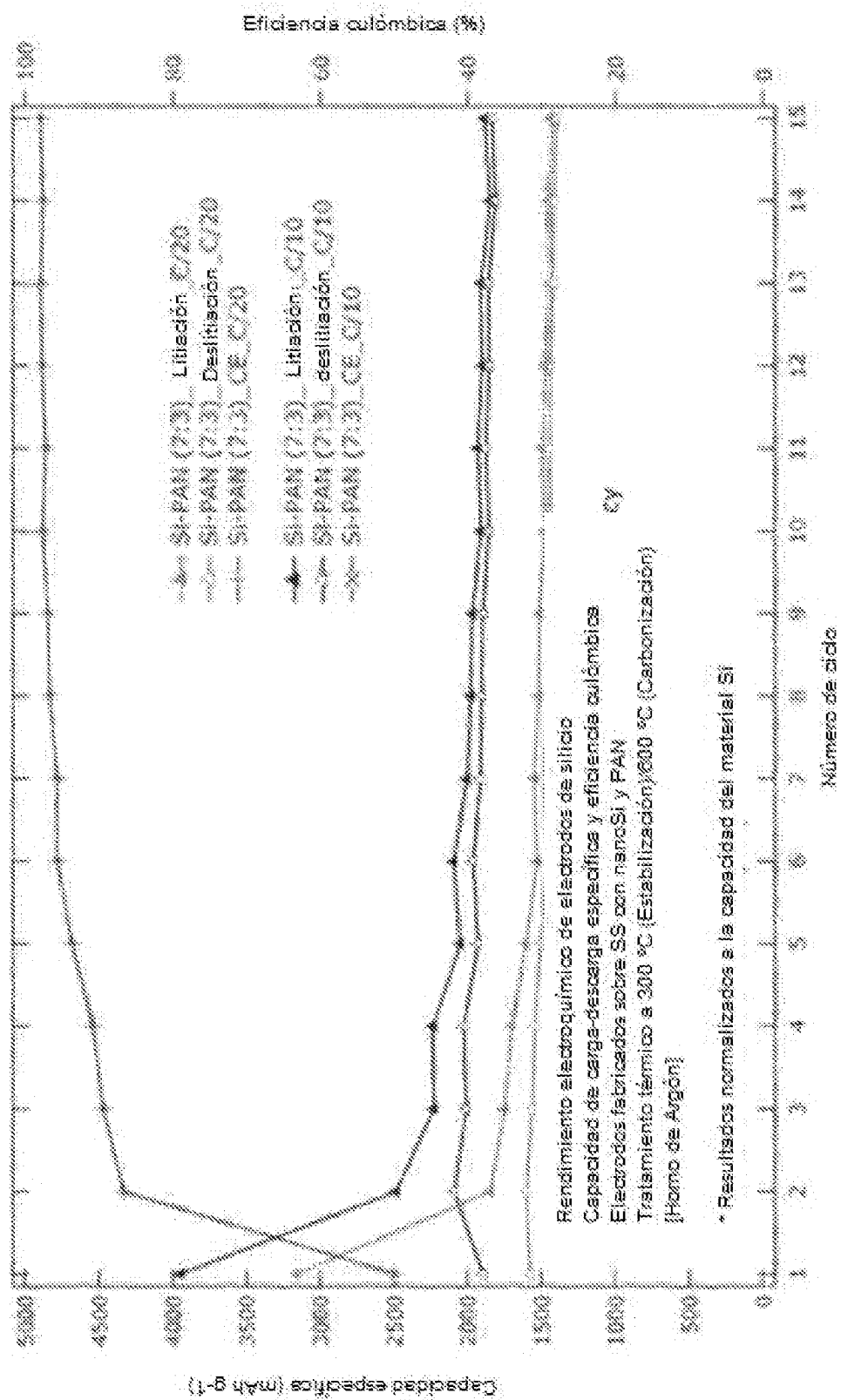


FIG. 10

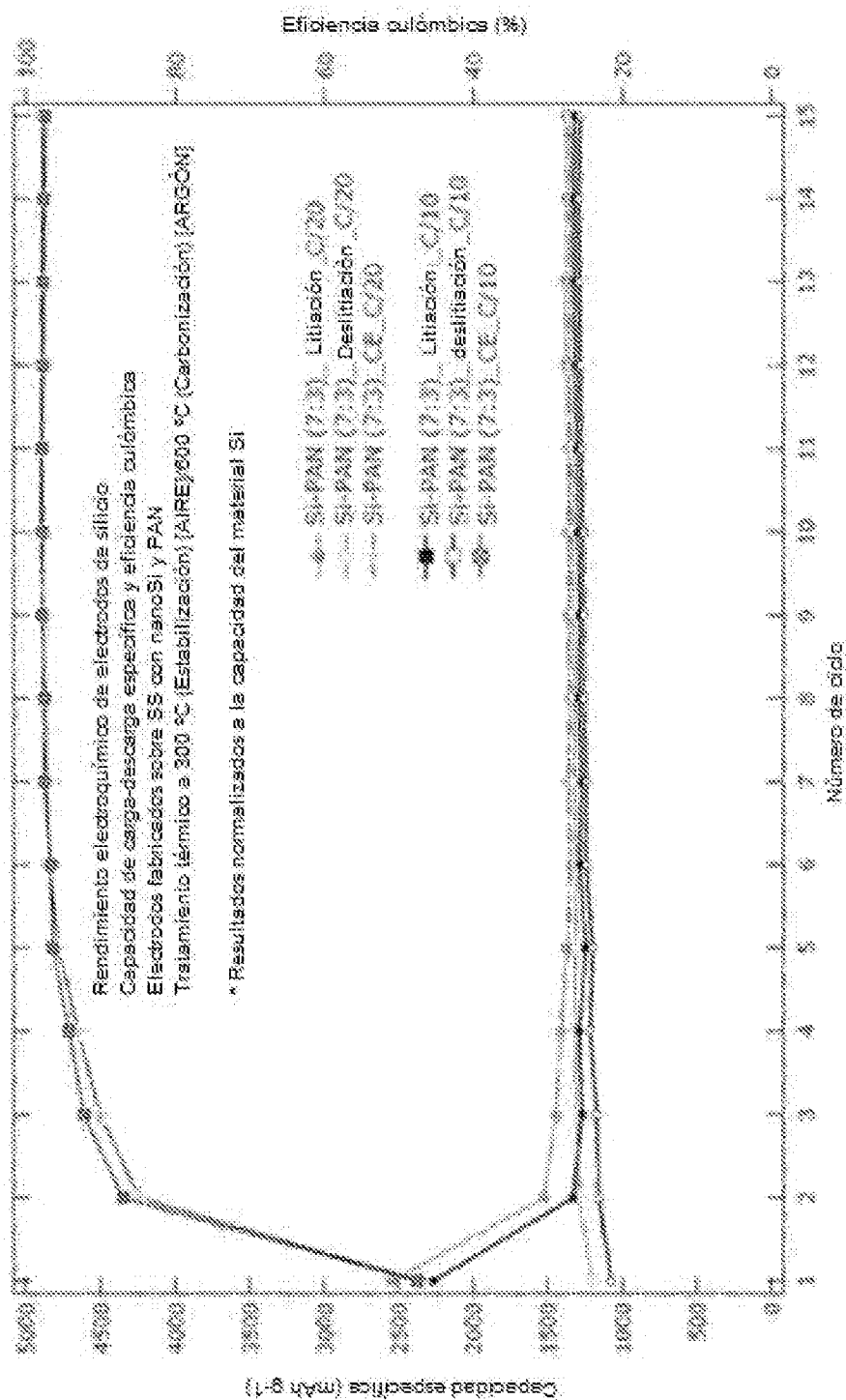


FIG. 10 (continuación)

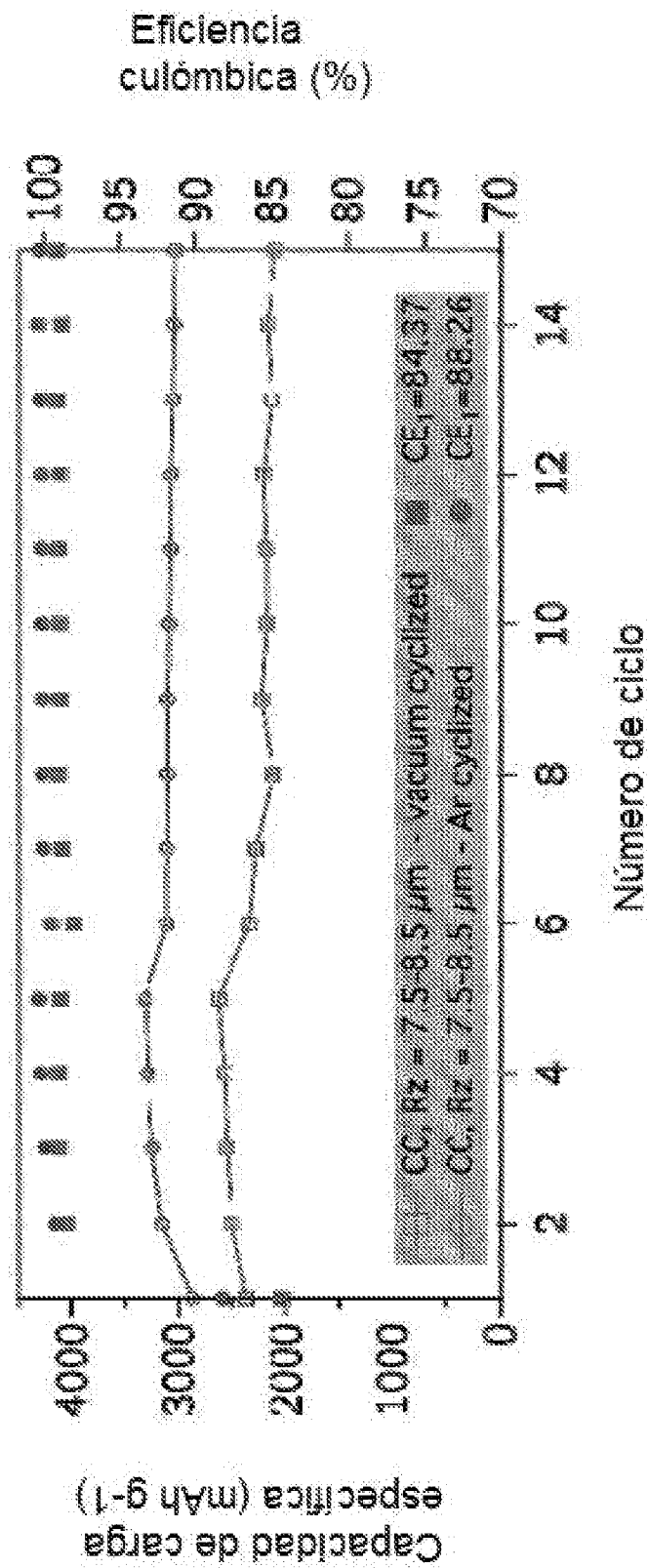


FIG. 11

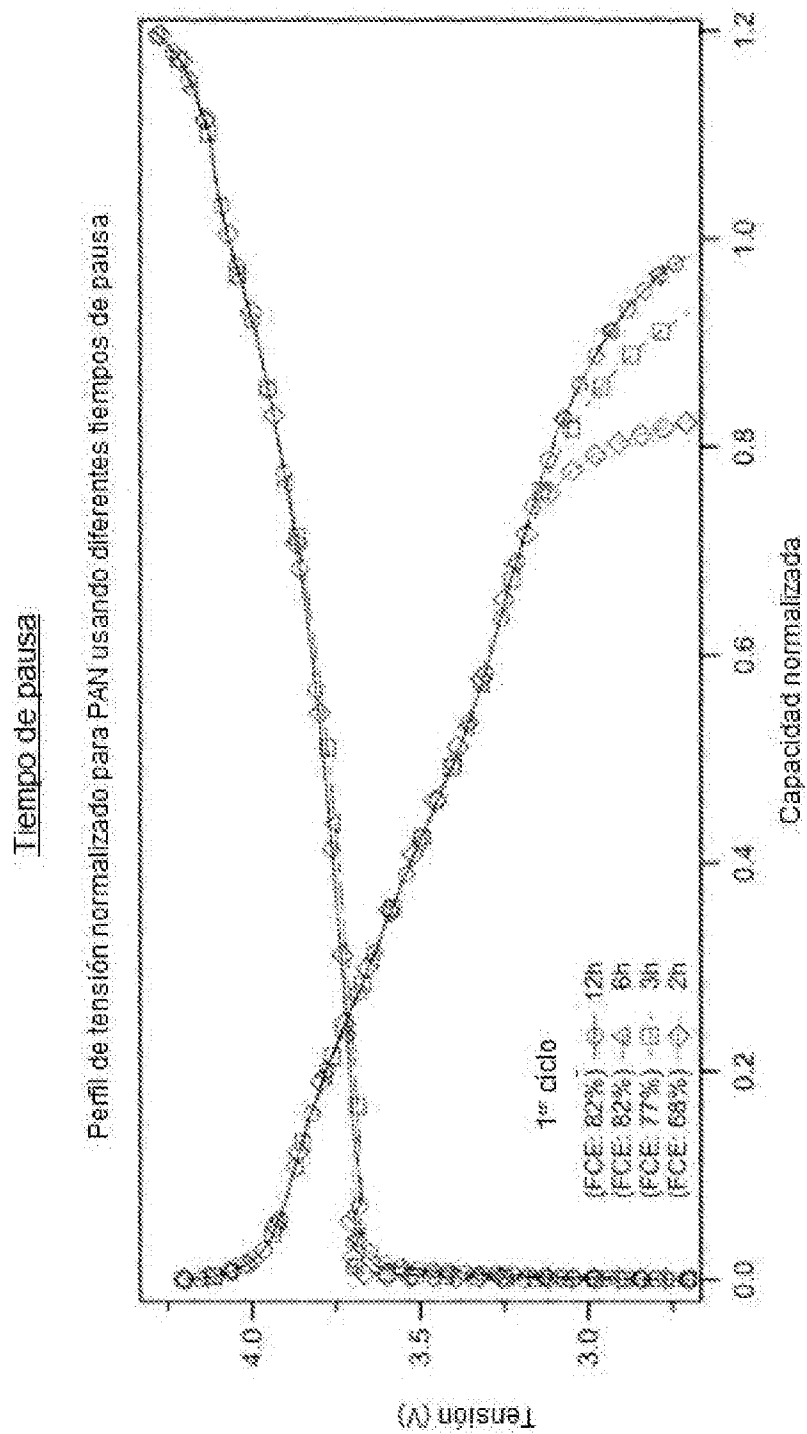


FIG. 12

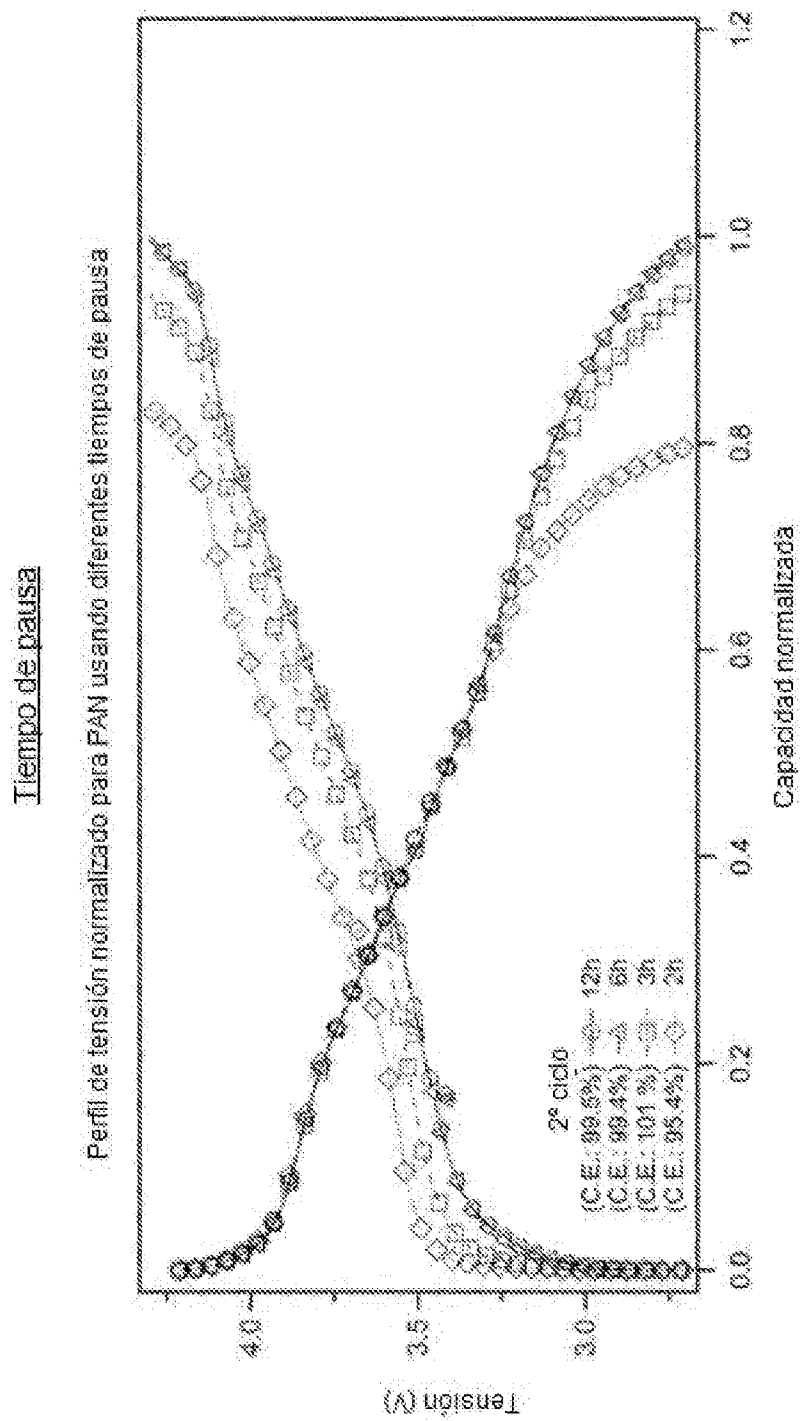


FIG. 12 (continuación)

Tiempo de velocidad de incremento

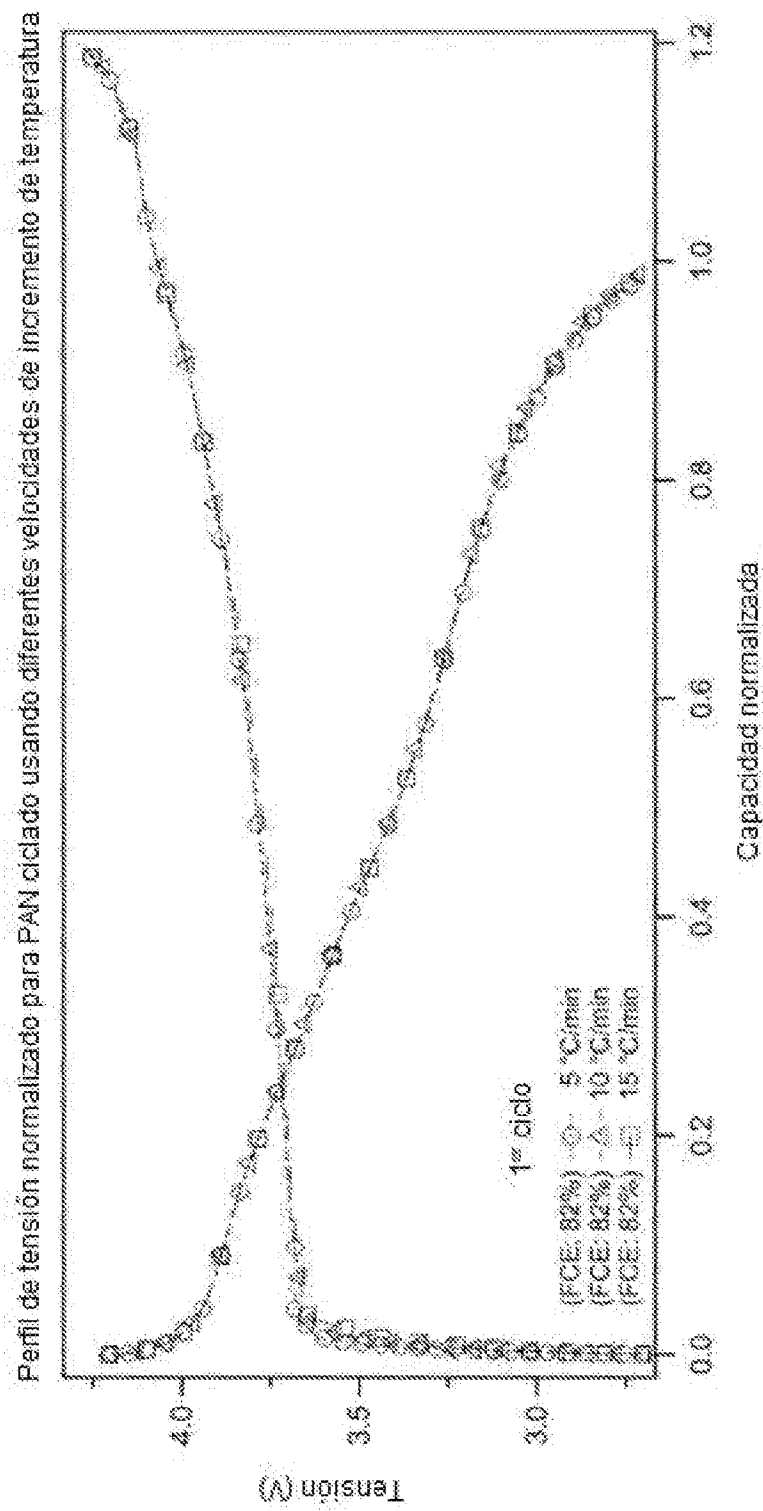


FIG. 12 (continuación)

Tiempo de velocidad de incremento

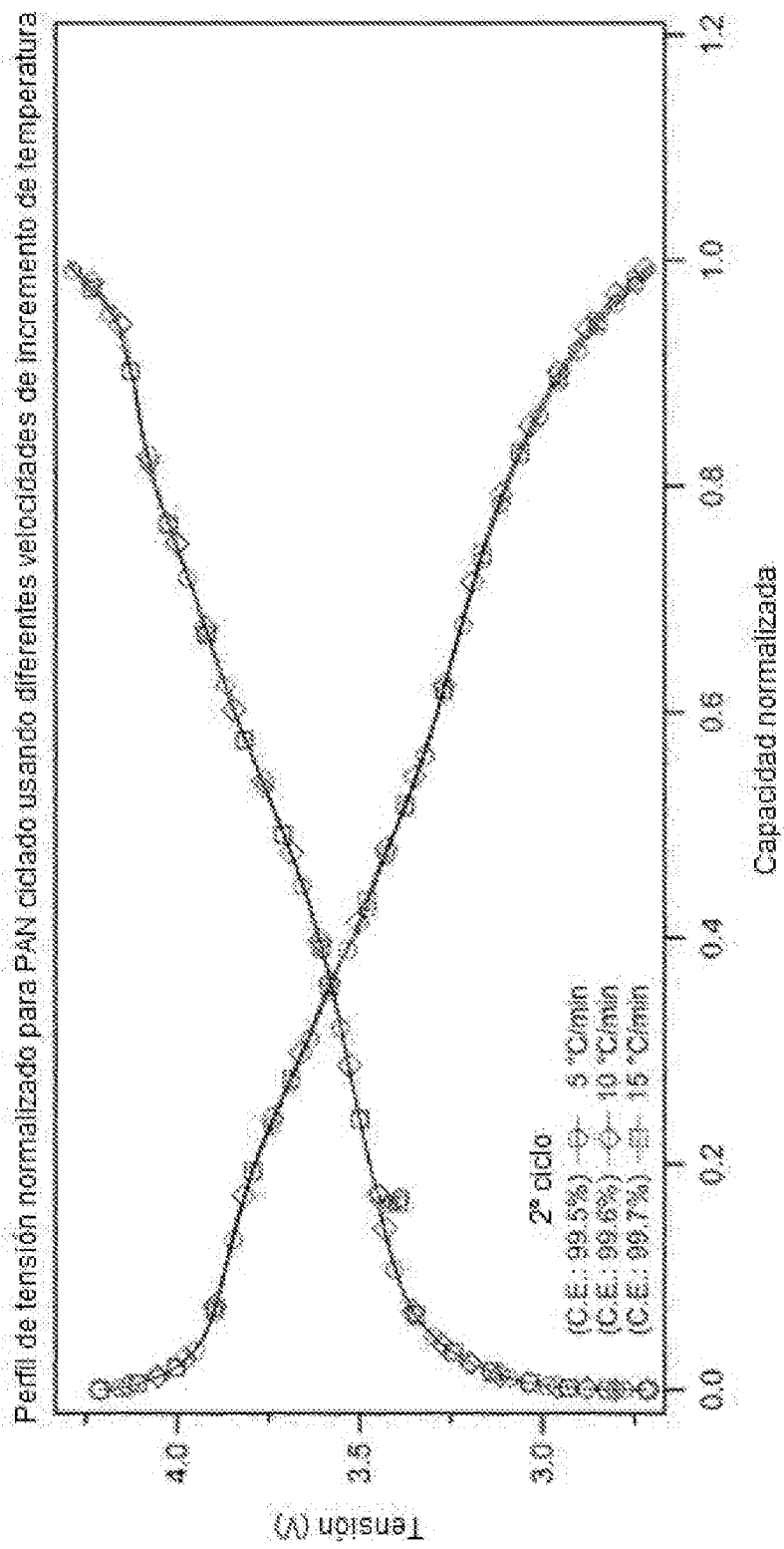


FIG. 12 (continuación)

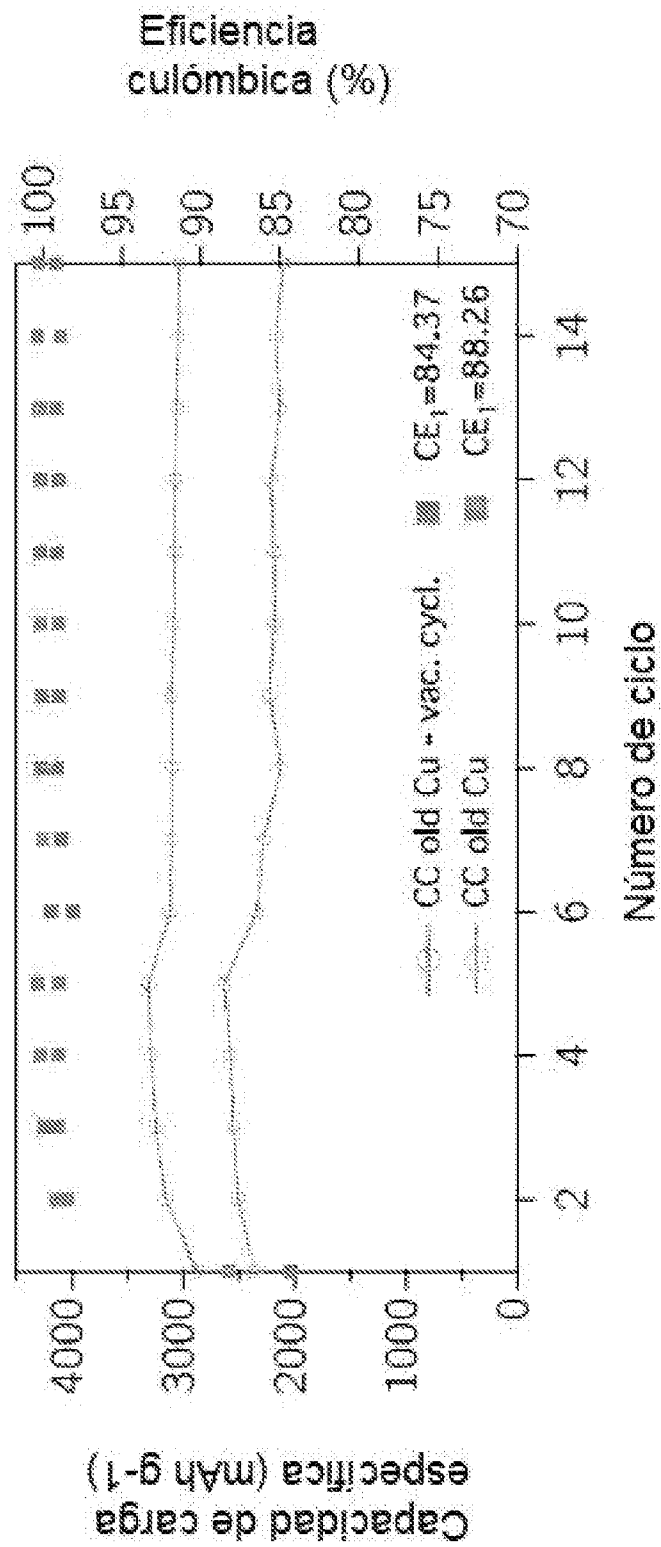


FIG. 13

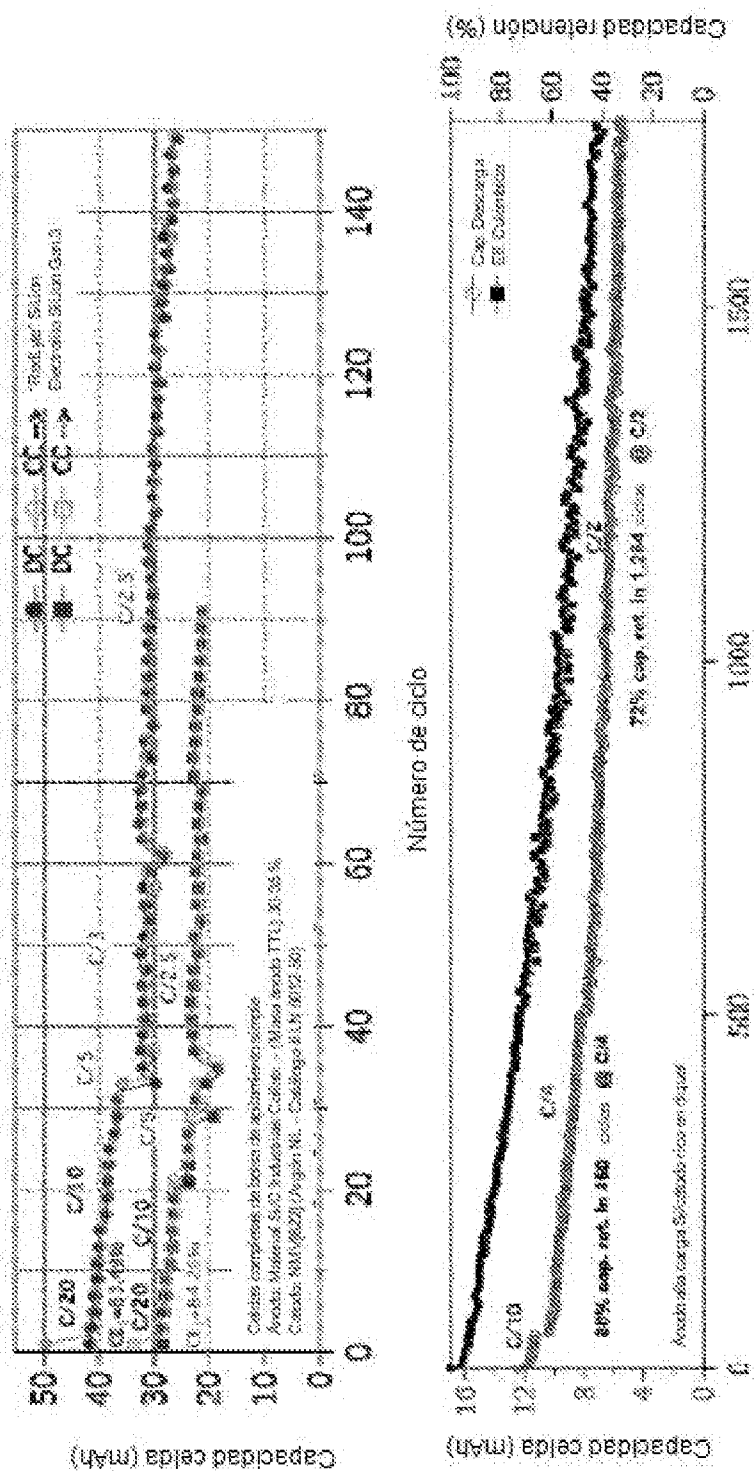


FIG. 14