

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 991 758**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.05.2021 PCT/EP2021/062716**

87 Fecha y número de publicación internacional: **18.11.2021 WO21228995**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.05.2021 E 21724331 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2024 EP 4150683**

54 Título: **Electrodo para una batería de iones de litio y procedimiento para su preparación**

30 Prioridad:

13.05.2020 EP 20382398

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

04.12.2024

73 Titular/es:

**DYNASOL ELASTÓMEROS, S.A.U. (100.0%)
Calle Titán 15
28045 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**CORONA GALVÁN, SERGIO;
LANCEROS MÉNDEZ, SENETXU;
RIBEIRO DA COSTA, PEDRO FILIPE y
DA SILVA COSTA, CARLOS MIGUEL**

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 991 758 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

Electrodo para una batería de iones de litio y procedimiento para su preparación

5

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente europea EP20382398.4 presentada el 13 de mayo de 2020.

Campo técnico

10

La presente divulgación se refiere al campo de las baterías recargables. En concreto, se refiere a un electrodo que comprende un copolímero lineal de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS, *Styrene-Ethylene/Butylene-Styrene*) como aglutinante, y a una batería de iones de Li que comprende dicho electrodo. Más particularmente, se refiere a un cátodo, a un ánodo, así como a un procedimiento para su preparación.

15

Estado de la técnica

El aumento de las necesidades de movilidad, detección e interconexión está impulsando la necesidad de sistemas de almacenamiento de energía de bajo coste y respetuosos con el medio ambiente.

20

Las baterías de iones de litio representan una tecnología ventajosa para este fin, debido a sus elevadas densidades energéticas volumétrica ($\text{Wh}\cdot\text{l}^{-1}$) y gravimétrica ($\text{Wh}\cdot\text{g}^{-1}$) en comparación con otras baterías electroquímicas convencionales. De manera adicional, también muestran varias características atractivas, tales como la falta de efecto memoria, baja autodescarga, elevado número de ciclos de carga y descarga y alta eficiencia energética en el procedimiento de conversión de energía. Las baterías de iones de litio son adecuadas para la integración en dispositivos portátiles (teléfonos inteligentes, portátiles, tabletas) y sensores/accionadores inteligentes, muy relevante en el "Internet de las Cosas" (IoT, *Internet of Things*), contribuyendo a la rápida implementación de los conceptos de hogar inteligente, ciudad inteligente y dispositivos biomédicos en el punto de atención. También representa una tecnología confiable para la integración en vehículos eléctricos e híbridos, sistemas de energía aislados de la red en áreas aisladas y sistemas de alimentación ininterrumpida (UPS, *Uninterruptible Power Supplies*).

25

30

Los cátodos para baterías de iones de litio se preparan a partir de una suspensión espesa, que se utiliza para recubrir un sustrato colector de corriente metálico (aluminio). Esta suspensión espesa consiste en la mezcla de un material activo, un aglutinante, un aditivo conductor y un disolvente.

35

Uno de los posibles polímeros que se pueden utilizar como aglutinante pertenece a la familia de los copolímeros en bloques de estireno (SBC, *Styrene Block Copolymers*). El copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS, *Styrene-Butadiene-Styrene*) se usa ampliamente en la industria ya que soporta altos alargamientos, muestra resistencia a la abrasión, durabilidad y resistencia química. El copolímero de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), obtenido por hidrogenación del polímero de SBS, tiene una mayor resistencia a la temperatura y la radiación ultravioleta, así como propiedades elásticas mejoradas. Adicionalmente, el copolímero de SEBS no es tóxico, carece de efectos de citotoxicidad, incluso después del procedimiento de envejecimiento natural.

40

En un estudio reciente, el SEBS demostró ser un aglutinante polimérico muy atractivo para baterías de iones de litio (cf. Gonçalves, R. *et al.* "Poly(styrene-butene/ethylene-styrene): A New Polymer Binder for High-Performance Printable Lithium-Ion Battery Electrodes", *ACS Applied Energy Materials*, 2018, vol. 1, pág. 3331-3341), en el que se montaba una batería completa con electrodos serigrafados (tanto ánodo como cátodo). Se evaluó el rendimiento de la batería catódica impresa, mostrando una elevada capacidad de suministro entre 137 mAh g^{-1} (a C/5) y 52 mAh g^{-1} (a 5C) para los distintos números de ciclo. Las tintas basadas en SEBS formuladas para serigrafía mostraron una distribución homogénea de las partículas, demostrando también los resultados que los aglutinantes poliméricos basados en SEBS proporcionan una mejor estructura de la interfaz que el aglutinante polimérico de PVDF utilizado habitualmente.

50

55 Explicación de la invención

Los inventores han descubierto que al usar un copolímero lineal de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) que tiene un alto índice de fluidez, un peso molecular relativamente bajo y un contenido de estireno como aglutinante en la capa activa de un electrodo (ya sea de un cátodo, de un ánodo o de ambos), se pueden fabricar baterías con mejores prestaciones, en particular con una capacidad específica mejorada.

60

Así pues, un primer aspecto de la invención se refiere a un electrodo para una batería de iones de litio que comprende una capa activa que comprende un material activo del electrodo; un aditivo conductor; y un copolímero lineal de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) como aglutinante que se caracteriza por tener:

- 5 - un índice de fluidez (MFR, *Melt Flow Rate*) medido a 230 °C y una carga de 2,16 kg de 4 a 220 g/10 min;
- un peso molecular inferior a 100.000 g/mol, particularmente de 50.000 g/mol a 100.000 g/mol y;
- un contenido de estireno del 10 al 20 % en peso.

Un segundo aspecto de la invención se refiere a un proceso para la preparación de un electrodo como se ha definido anteriormente, comprendiendo el procedimiento:

a) obtener una suspensión espesa que comprende

un copolímero lineal de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) como aglutinante que se caracteriza por tener:

- un índice de fluidez (MFR) medido a 230 °C y 2,16 kg de carga de 4 a 220 g/10 min, tal como de 4 g/10 min, 10 g/10 min, 30 g/10 min, 50 g/10 min, 100 g/10 min o 150 g/10 min;
- un peso molecular inferior a 100.000 g/mol, particularmente de 50.000 g/mol a 100.000 g/mol tal como de 70.000 g/mol o 75.000 g/mol, u 80.000 g/mol y;
- un contenido de estireno del 10 al 20 % en peso tal como del 15 % en peso;

un material activo del electrodo, un aditivo conductor y un disolvente adecuado; y

b) aplicar la suspensión espesa a un colector de corriente; y

c) secar la suspensión espesa aplicada para formar una capa activa de electrodo en el colector de corriente.

Un tercer aspecto de la invención se refiere a una batería de iones de Li que comprende un cátodo, ánodo, un separador y una solución electrolítica adecuada interpuesta entre el cátodo y el ánodo, donde el cátodo, el ánodo o ambos son como se han definido anteriormente.

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra la caracterización reológica de la muestra con SEBS C-H6180X (triángulos; ejemplo 1), la muestra con SEBS C-H6110 (cuadrados; ejemplo comparativo 1) y la muestra con SBS C-718 (círculos; ejemplo comparativo 2) preparada mediante el Método 1. a) Respuesta de la viscosidad a una cizalla constante de 0,5 s⁻¹. b) Evolución temporal del módulo de almacenamiento G' después del cese de la cizalla constante. c) Espectros mecánicos registrados al final de la evolución temporal (G': símbolos vacíos; G'': símbolos rellenos). d) Dependencia de la tensión de G' (símbolos vacíos) y G'' (símbolos rellenos). Los símbolos indican los valores medios de las pruebas realizadas con 4 espesores de muestra diferentes para cada tinta.

La Fig. 2 muestra la caracterización reológica de la muestra SEBS C-H6110/M3 en diferentes espesores: 800 μm (triángulos de la izquierda), 817 μm (círculos), 820 μm (diamantes) y 980 μm (triángulos de arriba). a) Espectros mecánicos registrados al final de la evolución temporal (G': símbolos vacíos; G'': símbolos rellenos). b) Respuesta de la deformación oscilatoria a tensiones oscilatorias de gran amplitud con una frecuencia de 1 Hz.

La figura 3 muestra: a) La dependencia del tiempo del módulo de almacenamiento G' de cizalla de la tinta SEBS C-H6110/M1 (cuadrados), la tinta SEBS C-H6110/M2 (círculos) y la tinta SEBS C-H6110/M3 (triángulos) medidas después del cese de la cizalla constante de 60 s a una velocidad de cizalla de 0,5 s⁻¹. b) Espectros mecánicos (G': símbolos vacíos; G'': símbolos rellenos) de tinta SEBS C-H6110/ M1 (triángulos), tinta SEBS C-H6110/M2 (círculos) y tinta SEBS C-H6110/M3 (cuadrados). c) Dependencia de la tensión de los módulos de almacenamiento (G': símbolos vacíos) y de pérdida (G'': símbolos rellenos) de las muestras SEBS C-H6110/M1 (triángulos), tinta SEBS C-H6110/M2 (círculos) y SEBS C-H6110/M3 (cuadrados) medida durante barridos de tensión de cizalla oscilatoria de gran amplitud (LAOS, *Large Amplitude Oscillatory Shear*).

La figura 4 muestra las imágenes de superficie SEM de los cátodos con los diferentes aglutinantes poliméricos y métodos: a) SBS C-718/M1, b) SEBS C-H6180X/M1, c) SEBS C-H6110/M1, d) SEBS C-H6110/M2 y e) SEBS C-H6110/M3.

La figura 5 muestra a) Perfiles de carga/descarga del quinto ciclo a las tasas C5 y C/5. b) Rendimiento a diferentes tasas para los perfiles de descarga a las tasas C que varían entre 5C y C/5. c) Estabilidad del ciclo de vida a las tasas C y 2C. d) Eficiencia coulombica en función del número de ciclos. Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente para todos los cátodos impresos preparados con los diferentes polímeros y métodos de

dispersión (representados por cuadrados para la muestra SBS C-718/M1, círculos para muestra SEBS C-H6180X/M1, triángulos para muestra SEBS C-H6110/M1, estrellas para SEBS C-H6110/M2 y rombos para muestra SEBS C-H6110/M3).

- 5 La figura 6 muestra a) Resultados de EIS después del ciclado y el circuito equivalente correspondiente y b) Resultados de capacidad diferencial (dQ/dV) para todos los cátodos impresos preparados por los diferentes polímeros y métodos de dispersión (representados por cuadrados para la muestra SBS C-718/M1, círculos para muestra SEBS C-H6180X/M1, triángulos para muestra SEBS C-H6110/M1, estrellas para SEBS C-H6110/M2 y rombos para muestra SEBS C-H6110/M3).

10

Descripción detallada de la invención

Todos los términos como se usan en el presente documento de esta solicitud, salvo que se especifique lo contrario, se entenderán en su significado habitual como se conoce en la técnica. Otras definiciones más específicas de los términos como se usan en la presente solicitud son como se establecen a continuación y tienen por objeto aplicarse de manera uniforme a lo largo de la memoria descriptiva y las reivindicaciones a menos que una definición expuesta expresamente de otro modo proporcione una definición más amplia.

15

La expresión "tasa C", como se usa 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

La expresión "porcentaje en peso (% en peso)" de los componentes de un electrodo en una suspensión espesa obtenida para preparar una capa activa del electrodo se refiere al porcentaje de cada uno de los componentes con relación al peso total de la capa activa del electrodo, salvo que se especifique lo contrario.

- 30 Se observa que, como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyen las referencias en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

- Como se ha mencionado anteriormente, un primer aspecto de la presente divulgación se refiere a un electrodo para una batería de iones de litio que comprende una capa activa que comprende un material activo catódico; un aditivo conductor; y un copolímero lineal de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) que se caracteriza por tener un índice de fluidez (MFR) medido a 230 °C y una carga de 2,16 kg de 4 a 220 g/10 min tal como de 4 g/10 min, 10 g/10 min, 30 g/10 min, 50 g/10 min, 100 g/10 min o 150 g/10 min; un peso molecular inferior a 100.000 g/mol, particularmente de 50.000 g/mol a 100.000 g/mol tal como de 70.000 g/mol o 75.000 g/mol, u 80.000 g/mol y; un contenido de estireno del 10 al 20 % en peso tal como del 15 % en peso.

40

El copolímero de SEBS de la presente divulgación muestra una adhesión particularmente alta a los colectores de corriente, excelentes propiedades mecánicas y buena estabilidad térmica, lo que conduce a baterías con mejores rendimientos cuando se utilizan como aglutinantes en cátodos y/o ánodos, particularmente para baterías de iones de litio.

45

Los copolímeros lineales de SEBS usados en la presente divulgación se pueden preparar mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- 50 a) polimerizar secuencialmente estireno (S), butadieno (B) y estireno (S) con un iniciador aniónico tal como n-butillitio en un disolvente apolar (tal como ciclohexano, n-hexano y mezclas de los mismos), en presencia de modificadores polares, tales como tetrahidrofurano o ditetrahidrofurilpropano, que modifican el modo de reacción del butadieno generando estructuras vinílicas 1,2 en la cadena, para obtener un copolímero lineal de SBS·Li⁺;
- 55 b) hacer reaccionar el copolímero lineal de SBS·Li⁺ con una sustancia prótica tal como butilhidroxitolueno (BHT) o metanol, obtener un polímero lineal de SBS; y
- d) hidrogenar el bloque central de butadieno (B) del SBS en presencia de hidrógeno y un catalizador de titanio, para transformarlos en bloques de etileno/butileno (EB) y obtener un copolímero lineal de bloques de estireno-b-etileno/butileno-b-estireno (SEBS).

- 60 En la etapa a), en ausencia de modificadores polares, en el bloque polimérico de polibutadieno se obtienen predominantemente estructuras 1,4 y un porcentaje reducido de estructuras vinílicas 1,2 (siendo estas últimas del orden del 9-12 % en peso con respecto al butadieno añadido). En cambio, en presencia de un modificador polar, la fracción de estructuras vinílicas 1,2 se aumenta hasta niveles del orden del 50-65 % en peso. Adicionalmente, la

ES 2 991 758 T3

cantidad de estireno utilizada en la reacción de polimerización es tal que el contenido de estireno en el SEBS final es del 10 al 20 % en peso, tal como del 15 % en peso, y la reacción de polimerización se lleva a cabo en tal medida que el peso molecular total del copolímero de SEBS sea igual o inferior a 100.000 g/mol, particularmente de 50.000 a 100.000 g/mol, tal como 70.000 g/mol, o 75.000 g/mol, u 80.000 g/mol. Dado que el MFR disminuye con el aumento del PM, una vez establecido el contenido de estireno y el contenido de vinilo, el PM se ajusta para obtener el MFR requerido de 4 a 220 g/10 min".

El peso molecular del bloque de poliestireno, el bloque de polietileno/butileno y el del SEBS están controlados por la proporción y cantidad de monómeros de estireno y/o butadieno con respecto a los moles de iniciador durante la reacción de polimerización aniónica.

El peso molecular se mide mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando las constantes de Mark-Houwink $k = 0,0003253$ y $\alpha = 0,693$.

Así pues, en una realización, el copolímero lineal de SEBS mencionado anteriormente se caracteriza por tener:

- un índice de fluidez (MFR) medido a 230 °C y 2,16 kg de carga de 4 a 220 g/10 min, tal como de 4 g/10 min, 10 g/10 min, 30 g/10 min, 50 g/10 min, 100 g/10 min o 150 g/10 min;
- un peso molecular inferior a 100.000 g/mol, particularmente de 50.000 g/mol a 100.000 g/mol, tal como 70.000 g/mol, o 75.000 g/mol, u 80.000 g/mol;
- un contenido de estireno del 10 al 20 % en peso tal como del 15 % en peso, y
- un contenido de vinilo del 50 al 65 % en peso, tal como del 60 o 62 % en peso.

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, los SEBS lineales mencionados anteriormente se caracterizan además porque el peso molecular de los bloques de poliestireno (S) es igual o inferior a 9000 g/mol.

Algunos ejemplos de SEBS disponibles comercialmente que tienen las características mencionadas anteriormente son Calprene C-H6180X, Calprene C-H6181X y Calprene C-H6182X de Dynasol Group, que tienen las propiedades que se muestran en la tabla 1 a continuación:

Tabla 1

	C-H6181X	C-H6180X	C-H6182X
Estructura polimérica	Lineal	Lineal	Lineal
Peso molecular	80.000	75.000	70.000
Contenido de estireno, %	15	15	15
Contenido de vinilo, %	62	62	62
Índice de fluidez (230 °C/2,16 kg), g/10 min	4	10	30
Dureza, °Shore A	50	50	50
Resistencia a la tracción*, MPa	10	12	8
Alargamiento*, %	905	835	845

Los copolímeros lineales de SEBS divulgados anteriormente se utilizan como aglutinante en la preparación del electrodo de batería de iones de litio de la invención.

El electrodo de la batería de iones de litio se obtiene formando una capa activa de electrodo sobre un colector de corriente. La capa activa del electrodo contiene un material activo del electrodo, un aditivo conductor y el copolímero lineal de SEBS divulgado anteriormente en el presente documento, donde el material activo del electrodo puede ser un material activo catódico o un material activo anódico.

La capa activa del electrodo se forma aplicando una composición en suspensión espesa que contiene un material activo del electrodo, un aditivo conductor y el aglutinante de la presente divulgación, en un colector de corriente, y posteriormente secar la composición en suspensión espesa, es decir, eliminar el disolvente por evaporación.

El método para aplicar una composición en suspensión espesa sobre un colector de corriente no está particularmente limitado. Algunos ejemplos del método incluyen un método de serigrafía, un método con cuchilla rascadora, un método de inmersión, un método de rollo inverso, un método de rollo directo, un método de huecograbado, un método de extrusión, recubrimiento directo con aplicador en forma de coma, recubrimiento por matriz deslizante y un método de recubrimiento con brocha.

Entre los ejemplos de un método de secado se incluyen el secado con aire templado, aire caliente o aire de baja humedad, el secado al vacío y un método de secado por irradiación con un rayo infrarrojo (lejano), un haz de electrones o similar. El tiempo de secado suele ser de 1 a 60 minutos. La temperatura de secado suele ser de 40 °C

ES 2 991 758 T3

a 180 °C, particularmente de 60 a 80 °C, tal como a 70 °C. Se puede formar una capa de material activo del electrodo aplicando y secando repetidamente una composición en suspensión espesa una pluralidad de veces.

Algunos ejemplos de materiales del colector de corriente incluyen metal, carbono y un polímero conductor.
5 Preferentemente se utiliza metal. Algunos ejemplos de metales para el colector de corriente incluyen aluminio, platino, níquel, tántalo, titanio, acero inoxidable, cobre y una aleación.

Entre estos metales, se utiliza preferentemente cobre, aluminio o una aleación de aluminio en vista de la conductividad y la resistencia al voltaje.

10

El espesor del colector de corriente es preferentemente de 5 a 100 µm, más preferentemente de 8 a 70 µm y aún más preferentemente de 10 a 50 µm.

La composición en suspensión espesa se puede obtener mezclando un material activo del electrodo, un aditivo conductor, el copolímero lineal de SEBS descrito anteriormente en el presente documento y un disolvente.

15

Algunos ejemplos de disolventes adecuados incluyen, sin limitación, ciclopentil metil éter (CPME), ciclohexano, n-hexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, tetrahidrofurano, ciclopentano, etilbenceno, n-heptano, 1-hexeno, n-octano, n-pentano y o-xileno.

20

El CPME se considera un "disolvente verde", y se recomienda a menudo para la sustitución de disolventes tóxicos, debido a su bajo grado de toxicidad aguda, así como mutagenicidad negativa. El CPME también es fácilmente recuperable debido a su baja hidrosolubilidad, requiriendo un bajo nivel de energía para su vaporización, debido a su punto de ebullición de 106 °C. De este modo, en una realización particular, el disolvente es CPME. El enfoque verde
25 tiene como objetivo reducir el impacto ambiental asociado al uso de disolventes tóxicos y reducir el desperdicio de recursos mediante el reciclaje de materiales.

Cátodo

30 En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el electrodo de la invención es un cátodo. A continuación, el material activo del electrodo es un material activo catódico.

El aglutinante tiene la función de promover una buena cohesión física entre el material activo y el aditivo conductor,
35 mejorando las propiedades de estabilidad mecánica y flexibilidad del electrodo, y permitiendo una alta adhesión de la suspensión espesa catódica al sustrato. De manera adicional, también contribuye a la formación de una red estructural con vías eléctricas, mejorando la difusión de los iones de litio, así como el transporte de electrones.

En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares
40 definidas anteriormente, el contenido del aglutinante en la capa activa catódica es del 2 % en peso al 25 % en peso, tal como del 10 % en peso, con respecto al peso total de la capa activa catódica.

El material activo catódico actúa como depósito de iones de litio. Algunos ejemplos de materiales activos del cátodo incluyen,

45

sin limitación, fosfato de hierro y litio recubierto de carbono (C-LiFePO₄), óxido de litio y cobalto (**LiCoO₂**), óxido de litio y manganeso (LiMn₂O₄), fosfato de litio y cobalto (LiCoPO₄), fosfatos de litio y manganeso (LiMnPO₄), dióxido de litio y níquel (LiNiO₂), óxido de litio, níquel y cobalto [LiNi_{1-x}Co_xO₂ (0,2 ≤ x ≤ 0,5)], óxido de litio, níquel, manganeso y cobalto (LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂), óxido de litio, níquel y manganeso (LiNi_{0.5}Mn_{0.5}O₂), óxido de litio y vanadio (LiV₂O₅),
50 óxido de litio y vanadio (V) (LiV₃O₈). Entre los diversos materiales activos, el C-LiFePO₄, con estructura de olivino, es considerado uno de los materiales más relevantes, debido a su alta capacidad de almacenamiento teórica (170 mAh.g⁻¹). Adicionalmente, muestra una excelente estabilidad térmica y química, y es un material de bajo coste que respeta el medio ambiente, debido a la ausencia de metales pesados y tóxicos en su constitución.

55 Habitualmente, la cantidad de material activo catódico en la capa activa catódica es del 45 % en peso al 95 % en peso, tal como del 80 % en peso, con respecto al peso total de la capa activa catódica.

El aditivo conductor mejora la conductividad eléctrica del material activo, permitiendo aumentar la conductividad eléctrica del cátodo. Algunos ejemplos de aditivos conductores incluyen, sin limitación, negro de carbono tal como
60 negro de carbono C-ENERGY™ Super C45 (denominado en lo sucesivo simplemente C45; Imerys G&C), grafito y una fibra de carbono. En particular, el aditivo conductor es grafito.

Habitualmente, la cantidad de aditivo conductor en la capa activa catódica es del 3 % en peso al 30 % en peso, tal como del 10 % en peso, con respecto al peso total de la capa activa catódica.

Ánodo

5

En otra realización, el electrodo de la invención es un ánodo. A continuación, además de los copolímeros lineales de SEBS definidos anteriormente utilizados como aglutinantes, la capa activa comprende además un material activo anódico y un aditivo conductor.

10 En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el contenido del aglutinante en la capa activa anódica es del 2 % en peso al 25 % en peso, tal como del 10 % en peso, con respecto al peso total de la capa activa anódica.

15 Algunos ejemplos de materiales activos anódicos son, sin limitación, carbono fácilmente grafitizable, carbono difícilmente grafitizable, carbono poco cristalino (carbono amorfo) tal como carbono pirolítico, grafito (grafito natural, grafito artificial), un material de aleación formado de estaño o silicio, y un óxido tal como óxido de silicio, óxido de estaño o titanato de litio.

20 Habitualmente, la cantidad de material activo anódico en la capa activa anódica es del 45 % en peso al 95 % en peso con respecto al peso total de la capa activa anódica.

25 Algunos ejemplos de aditivos conductores incluyen, sin limitación, negro de carbono tal como negro de carbono C-ENERGY™ Super C45 (denominado en lo sucesivo simplemente C45; Imerys G&C) y una fibra de carbono. Particularmente, el aditivo conductor es negro de carbono.

30

Habitualmente, la cantidad de aditivo conductor en la capa activa anódica es del 3 % en peso al 30 % en peso, tal como del 10 % en peso, con respecto al peso total de la capa activa anódica.

Preparación de los electrodos

30

Como se ha mencionado anteriormente, un segundo aspecto de la invención se refiere a un proceso para la preparación de un electrodo como se ha definido anteriormente, comprendiendo el procedimiento:

a) obtener una suspensión espesa que comprende

35

un copolímero lineal de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) como aglutinante que se caracteriza por tener:

40

- un índice de fluidez (MFR) medido a 230 °C y 2,16 kg de carga de 4 a 220 g/10 min, tal como de 4 g/10 min, 10 g/10 min, 30 g/10 min, 50 g/10 min, 100 g/10 min o 150 g/10 min;
- un peso molecular inferior a 100.000 g/mol, particularmente de 50.000 g/mol a 100.000 g/mol tal como de 70.000 g/mol o 75.000 g/mol, u 80.000 g/mol y;
- un contenido de estireno del 10 al 20 % en peso tal como del 15 % en peso;

45

un material activo del electrodo, un aditivo conductor y un disolvente adecuado; y

b) aplicar la suspensión espesa a un colector de corriente; y

c) secar la suspensión espesa aplicada para formar una capa activa de electrodo en el colector de corriente.

50 Particularmente, el SEBS lineal tiene un contenido de vinilo del 50 al 65 % en peso, tal como del 60 o 62 % en peso.

Todas las realizaciones particulares de los electrodos de la invención son también realizaciones particulares del procedimiento de la invención en la medida en que los electrodos se utilicen en el procedimiento.

55 En una realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el electrodo es un cátodo y el material activo del electrodo es un material activo catódico.

60 Los inventores también se han dado cuenta de que, al llevar a cabo el procedimiento para la preparación de un cátodo descrito en el presente documento, pero con un orden específico para la incorporación de los diferentes componentes para formar la suspensión acuosa espesa que servirá para la obtención de la capa activa catódica, se obtiene una batería con una capacidad específica aún mejor.

Así pues, en una realización particular del procedimiento para la preparación de un cátodo, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, la suspensión espesa de la etapa a) se forma mediante:

- 5 - la disolución del copolímero de SEBS en un disolvente (particularmente, CPME) con agitación para obtener una solución de copolímero;
- la adición secuencial a la solución de copolímero agitada de un material activo catódico y un aditivo conductor para obtener una suspensión; y
- el sometimiento de la suspensión resultante a un procedimiento de agitación para obtener una suspensión espesa.

Como se muestra en los ejemplos, las muestras preparadas con este procedimiento muestran una mayor capacidad específica de carga/descarga en comparación con las muestras preparadas con otros métodos de dispersión. Además, el desvanecimiento de la capacidad es ligeramente menor.

15 Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el rendimiento optimizado del cátodo puede estar relacionado con el grado mejorado de dispersión de los componentes del cátodo, según lo evaluado por las propiedades reológicas de las tintas utilizadas para preparar los cátodos y por la caracterización morfológica de los cátodos impresos.

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

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, el electrodo es un ánodo y el material activo del electrodo es un material activo anódico.

En otra realización, opcionalmente en combinación con una o más características de las realizaciones particulares definidas anteriormente, en el procedimiento para la preparación del electrodo descrito anteriormente, la etapa b) se lleva a cabo mediante serigrafía.

La batería de iones de litio

El electrodo definido anteriormente se puede utilizar en la fabricación de una batería de iones de litio. Así pues, como se ha mencionado anteriormente, también forma parte de la invención una batería de iones de Li que comprende un cátodo, un ánodo, un separador y una solución electrolítica adecuada interpuesta entre el cátodo y el ánodo, donde el cátodo, el ánodo o ambos son como se han definido anteriormente, es decir, comprenden un copolímero lineal de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) como se ha definido anteriormente.

Cuando tanto la capa activa del cátodo como del ánodo comprenden como aglutinante el SEBS como se define en la presente divulgación, se obtiene una mejora incluso mayor en la capacidad específica. Esta mejora es aún mayor cuando el separador comprende también el mencionado SEBS como aglutinante.

Así pues, en una realización particular, el separador también comprende el SEBS como se ha definido anteriormente.

Los ejemplos del separador incluyen una película microporosa o un producto textil no tejido que contiene una resina de poliolefina tal como polietileno o polipropileno o compuestos de SEBS/poliolefina, o una resina de poliamida aromática; y un recubrimiento de resina porosa que contiene polvo cerámico inorgánico y empapado con una solución electrolítica (disolvente orgánico con sales de litio).

En una realización particular más, el separador comprende una resina de poliolefina y el SEBS como se ha definido anteriormente. Los productos textiles no tejidos fabricados a partir de compuestos de SEBS/poliolefinas tienen la ventaja de proporcionar flexibilidad al separador, según sea necesario. Además, estos productos textiles no tejidos podrían fabricarse con diferentes espesores y con filamentos que tengan diferentes diámetros para alcanzar la porosidad deseada. Así pues, los SEBS aportan flexibilidad y durabilidad al separador.

El espesor del separador es preferentemente de 0,5 a 40 μm , más preferentemente de 1 a 30 μm , y aún más preferentemente de 1 a 25 μm desde el punto de vista de la reducción de la resistencia debida al separador en una batería secundaria de iones de litio y la excelente trabajabilidad en la fabricación de la batería secundaria de iones de litio con grado de porosidad de entre el 40 y el 60 %.

Algunos ejemplos de solución electrolítica incluyen una solución obtenida disolviendo una sal de litio en un disolvente no acuoso. Algunos ejemplos de sal de litio son LiPF_6 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , LiClO_4 , $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$,

C₄F₉SO₃Li, CF₃COOLi, (CF₃CO)₂NLi, (CF₃SO₂)₂NLi, (C₂F₅SO₂)NLi y mezclas de las mismas. Particularmente, la sal de litio se selecciona entre LiPF₆, LiClO₄, CF₃SO₃Li y mezclas de las mismas. La cantidad de sal de litio suele ser del 1 % en peso al 30 % en peso, particularmente del 5 % en peso al 20 % en peso con respecto a la solución electrolítica.

5

Algunos ejemplos de disolventes usados para la solución electrolítica incluyen carbonatos de alquilo tales como carbonato de dimetilo (CDM), carbonato de etileno (CE), carbonato de dietilo (CDE), carbonato de propileno (CP), carbonato de butileno (CB) o carbonato de metiletilo (CME); ésteres tales como γ -butirolactona o formiato de metilo; éteres tales como 1,2-dimetoxietano o tetrahidrofurano; compuestos que contienen azufre tales como sulfolano o dimetilsulfóxido; y mezclas de los mismos. Particularmente, el disolvente se selecciona entre carbonato de dimetilo, carbonato de etileno, carbonato de propileno, carbonato de dietilo, carbonato de metiletilo y mezclas de los mismos.

10

Una batería secundaria de iones de litio se obtiene superponiendo un electrodo negativo y un electrodo positivo con un separador interpuesto entre ellos, disponiendo el producto resultante en un recipiente de batería, inyectando una solución electrolítica en el recipiente de la batería y sellando una abertura del recipiente de la batería.

15

A lo largo de toda la descripción y en las reivindicaciones la palabra "comprender" y las variaciones de la misma, no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Adicionalmente, la palabra "comprender" abarca el caso de "consistir en".

20

Asimismo, la presente invención cubre todas las posibles combinaciones de realizaciones particulares y preferidas descritas en el presente documento.

Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración y no se pretende que sean limitantes de la presente invención.

25

Ejemplos

1. Materiales

30

Se utilizó C-LiFePO₄ (C-LFP) como material activo y se obtuvo de Phostech Lithium. Se utilizaron partículas de negro de carbono (Super P-C45) como aditivo conductor y se obtuvieron de Timcal Graphite & Carbon. Como aglutinantes poliméricos, se utilizaron estireno-butadieno-estireno (SBS Calprene C-718; denominado simplemente C-718) y estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS Calprene C-H6180X y SEBS Calprene C-H6110) suministrados por Dynasol (tabla 2). El disolvente verde de ciclopentilmetiléter (CPME) se obtuvo de Carlo Erba. Como electrolito se utilizó hexafluorofosfato de litio (LiPF₆) 1 M en solución de carbonato de etileno (CE)-carbonato de metiletilo (CME) 1:1 vol/vol (Solvionic). Todos los reactivos y materiales se utilizaron como se recibieron.

35

Tabla 2: Características de los polímeros de SBS y SEBS utilizados como aglutinantes poliméricos para los cátodos.

Polímero	Tipo	Proporción de estireno/butadieno	IF	Utilizado en
SBS	C-718	25/75	9	Ejemplo comparativo 2
Proporción de estireno/etileno-butileno				
SEBS	C-H6180X	15/85	10	Ejemplo 1
SEBS	C-H6110	30/70	1,5	Ejemplo comparativo 1

40

2. Preparación del cátodo

2.1 Formulación de tinta para los cátodos

45

Se prepararon varias formulaciones de tinta para los cátodos mezclando el material activo (C-LFP), el aglutinante polimérico y el aditivo conductor (Super P-C45) con CPME como disolvente. Como aglutinantes poliméricos se utilizaron los siguientes copolímeros: SBS C-718, SEBS C-H6180X y SEBS C-H6110.

Se utilizaron las siguientes cantidades relativas de componentes sólidos: 80 % de material activo, 10 % aglutinante polimérico y 10 % aditivo conductor. El contenido total de sólidos, es decir, la cantidad total de material activo, aglutinante polimérico y aditivo conductor, fue del 40 % en peso de la formulación de tinta para los cátodos. Así pues, el contenido de aglutinante polimérico fue del 6 % en peso de la formulación de tinta para los cátodos.

50

2.2 Descripción de los métodos de preparación de los cátodos

55

Se evaluaron tres métodos diferentes para producir las tintas.

a) Método 1

Inicialmente, el copolímero usado como aglutinante se pesó y se disolvió en CPME bajo agitación magnética (1000 rpm) durante 30 minutos a temperatura ambiente, para producir la solución de aglutinante con una concentración de copolímero del 6 % en peso. A continuación, se pesaron el material activo C-LFP y el aditivo conductor C45, se sometieron a un procedimiento de agitación en seco y se mezclaron minuciosamente de forma manual. A continuación, se añadió la mezcla seca a la solución de copolímero para alcanzar una fracción sólida de 3,5 ml de disolvente +1,86 sólidos, donde el peso del polímero fue de 0,19 g. A continuación, se sometió la tinta resultante a un nuevo procedimiento de agitación (1000 rpm) durante 1 hora y 30 minutos a temperatura ambiente.

10 Ya con la consistencia de una pasta, la tinta se colocó en un baño ultrasónico (ATM40-3LCD) durante 1 hora, luego se devolvió a la placa de agitación (1000 rpm) para un procedimiento de agitación final de 30 minutos, también a temperatura ambiente.

b) Método 2

15 El método 2 consistió en preparar una mezcla seca del material activo y los aditivos conductores como en el Método 1. A continuación, se añadió CPME a la mezcla seca y se agitó la suspensión resultante continuamente (1000 rpm) durante 1 hora y 30 minutos a temperatura ambiente. A continuación, se añadió el copolímero a la suspensión y se agitó adicionalmente (1000 rpm) durante 30 minutos a temperatura ambiente. Inmediatamente después, se colocó la tinta en un baño de ultrasonidos durante 1 hora, luego se devolvió a la placa de agitación (1000 rpm) para un procedimiento de agitación final de 30 minutos, también a temperatura ambiente.

20

c) Método 3

25 Para este método, no se utilizó el procedimiento de mezclado en seco. La preparación se inició disolviendo el polímero en el disolvente CPME, usando agitación magnética (1000 rpm) durante 30 minutos a temperatura ambiente, produciendo una solución de copolímero. Después de esto, se añadieron secuencialmente material activo C-LFP y aditivo conductor C45 a la solución de copolímero agitada. La suspensión resultante se sometió a un procedimiento de agitación continua (1000 rpm) durante 1 hora y 30 minutos a temperatura ambiente, seguido de un tratamiento ultrasónico durante 1 hora. Luego, la tinta regresó a la placa de agitación (1000 rpm) durante un procedimiento de agitación de 30 minutos más, también a temperatura ambiente.

30

Es importante mencionar que las muestras están identificadas como POL/MX, donde POL designa el polímero utilizado por su sigla y tipo (SBS C-718, SEBS C-H6180X o SEBS C-H6110) y MX significa el método de preparación experimental, donde X identifica el número de método utilizado (1, 2 o 3).

35

2.3 Fabricación del electrodo catódico

Las tintas se imprimieron mediante serigrafía utilizando una máquina manual de acero inoxidable. El soporte de sustrato ajustable permitió regular los ejes x, y y z. Para garantizar la misma distancia óptima de 10 mm entre la malla y el sustrato, un marco sujeta firmemente la malla de tamiz. La malla consiste en una malla de poliéster de 65 hilos cm^{-1} con una abertura de malla de borde cuadrado de 102 μm y un diámetro de hilo de 52 μm . Se aplicó una fuerza constante de 17 N y un ángulo de 45° entre la rasqueta y el sustrato de impresión. Se utilizó un sustrato de aluminio para imprimir los electrodos catódicos, que luego se secaron (evaporación del disolvente) en un horno convencional (Selecta, 2000208) en atmósfera de aire, a 60 °C durante 20 minutos. El espesor de los electrodos catódicos fue de aproximadamente $24 \pm 3 \mu\text{m}$ y la porosidad promedio, medida por picnómetro de vidrio, fue del $70 \pm 3 \%$.

40

45

3. Caracterización de tinta

50 Se cargó un volumen constante (1,5 ml) de muestra en un reómetro rotacional controlado por tensión (ARG2, TA Instruments) equipado con placas de 40 mm de diámetro recubiertas con papel de lija para limitar el deslizamiento de la pared. Se utilizó un protocolo de ajuste automático de la separación, con una velocidad de desplazamiento constante de las placas desde la distancia de retroceso hasta el espesor de la muestra, para producir un historial de flujo similar durante la carga de la muestra. La geometría de cizalla se golpeó ligeramente con agua para evitar cualquier pérdida de disolvente durante la prueba. Se cargó una nueva muestra en el reómetro para cada espesor probado. Primero se aplicó una etapa de acondicionamiento (cizalla constante de $0,5 \text{ s}^{-1}$) para inducir la misma historia de cizalla en cada muestra. La duración de la etapa fue de 60 s para garantizar la lectura de una viscosidad de cizalla constante para todas las muestras. Luego, se realizó un seguimiento de la recuperación estructural de la muestra después del cese del flujo registrando los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') bajo una cizalla oscilatoria de pequeña amplitud (SAOS) del 0,01 % a 1 Hz. Una vez alcanzado el equilibrio, se registraron los espectros mecánicos barriendo la tensión de 100 Hz a 0,01 Hz con un SAOS del 0,03 %. Por último, se midió la

55

60

respuesta de la muestra a la cizalla oscilatoria de gran amplitud (LAOS) barriendo la tensión bajo una frecuencia constante de 1 Hz y registrando el componente fundamental (G' y G'') de la respuesta de la deformación periódica.

4. Caracterización de cátodos

5

La morfología de los cátodos se evaluó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) con un equipo NanoSEM-FEI Nova 200, a diferentes aumentos (25.000X y 120.000X) y un voltaje de aceleración de 10 kV.

Se evaluó la adhesión entre el cátodo y el colector de corriente, así como la cohesión y flexibilidad de la película catódica. Para eso, se utilizó un "probador de flexión" casero con varillas metálicas de diferentes diámetros de entre 10,0 mm y 1,5 mm. Para cada varilla metálica, se realizaron tres mediciones, como se explica en Gören A. *et al.* 2015.

5. Montaje y caracterización de baterías de celdas

15

El ensamblaje de la batería se realizó en medias celdas tipo Li/C-LFP Swagelok ensambladas en una caja de manipulación con guantes casera llena de argón. Se utilizaron discos de microfibras de vidrio Whatman (10 mm de diámetro y grado GF/A) empapados en la solución electrolítica como separador y se colocaron entre un litio metálico (0,75 mm de espesor, 8 mm de diámetro y 99,9 % de pureza) y los cátodos impresos previamente preparados (8 mm de diámetro). Los ciclos de carga/descarga de las medias celdas se probaron utilizando un instrumento Landt CT2001A. Los ciclos se realizaron a temperatura ambiente en el intervalo de voltaje de 2,5 a 4,2 V con densidades de corriente de C/5 a 5C ($C = 170 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$). La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizó utilizando un instrumento Autolab PGSTAT12 en un intervalo de frecuencias de 1 MHz a 10 mHz con una amplitud de 10 mV.

25

Ejemplo 1 y ejemplos comparativos 1 y 2. Propiedades reológicas de las tintas: influencia de los distintos tipos de polímeros

Para evaluar el impacto de la estructura química del copolímero en la calidad de la dispersión del material activo y los aditivos conductores en la tinta (suspensión espesa), se prepararon muestras formuladas con SEBS C-H6180X (ejemplo 1), SEBS C-H6110 (ejemplo comparativo 1) y SBS C-718 (ejemplo comparativo 2) utilizando el método 1. La figura 1 muestra los datos estadísticos reológicos calculados a partir de experimentos realizados utilizando diferentes espesores para cada tipo de tinta.

Todas las formulaciones probadas muestran similitudes reológicas cualitativas (véase la figura 1). Las diferencias cuantitativas entre las tintas son, sin embargo, evidentes en la figura 1, lo que indica que el tipo de copolímero afecta a la estructura de las tintas que se prepararon con un método similar.

La tabla 3 muestra los parámetros reológicos extraídos de los datos mostrados en la figura 1: viscosidad en estado estacionario para una velocidad de cizalla de $0,5 \text{ s}^{-1}$ (η), módulo de cizalla elástico en equilibrio estructural (G_0), deformación crítica para el inicio del comportamiento no lineal γ_c (deformación en la que G' cayó al 95 % de su valor de meseta G_p), límite elástico σ_Y (tensión en la que $G' = G''$, señalización del inicio del flujo) y $G_p/G''_{\text{máx}}$.

40

Tabla 3

	η (Pa.s)	G_0 (Pa)	γ_c (%)	σ_Y (Pa)	$G_p/G''_{\text{máx}}$
SEBS C-H6110	105 ± 15	4666 ± 1025	$0,04 \pm 0,01$	$14,95 \pm 3,30$	$5,68 \pm 0,77$
SEBS C-H6180X	105 ± 15	6120 ± 1047	$0,057 \pm 0,007$	71 ± 8	$6,67 \pm 0,10$
SBS C-718	$56,2 \pm 1,30$	7854 ± 1526	$0,029 \pm 0,005$	$22,75 \pm 3,98$	$7,07 \pm 0,87$

45

Las viscosidades de cizalla constante medidas durante la cizalla previa son significativamente diferentes, como se muestra en la tabla 3 que reúne los valores medios y los errores correspondientes de los parámetros reológicos seleccionados. Como puede observarse en la figura 1b, las dos tintas formuladas con SEBS (ejemplo 1 y ejemplo comparativo 1) muestran una acumulación estructural más rápida que la tinta preparada con SBS C-718 (ejemplo comparativo 2). Este último muestra una mayor elasticidad, como lo muestra el valor mayor presentado en la tabla 3 para G_0 , el valor del módulo de cizalla de almacenamiento medido a 1 Hz en el espectro mecánico representado en la figura 1c. Como se ha señalado anteriormente en la sección que analiza el impacto del método de dispersión en la estructura de la tinta, tanto una acumulación estructural más prolongada como una mayor elasticidad son indicativos de la red de flóculos fractales de partículas más abiertos. Por ende, SBS C-718 promueve un mejor grado de dispersión, verificado por el alto módulo de cizalla elástico en el equilibrio estructural (G_0) presente en la tabla 3 en comparación con otros polímeros de SEBS. Por otra parte, los resultados de los experimentos reológicos no lineales muestran una imagen estructural diferente. Los valores de la deformación crítica para el inicio del comportamiento no lineal γ_c y del límite elástico σ_Y muestran que la tinta formulada con SEBS C-H6180X resiste mejor las tensiones de

55

cizalla que las otras dos tintas (véase la tabla 3). Esta mayor resistencia a la tensión mecánica está relacionada con una mejor dispersión de las partículas. Así pues, el copolímero de SEBS C-H6180X es la mejor opción para mejorar la dispersión del material activo y los aditivos conductores. Se utilizó el efecto Payne para elaborar un índice de dispersión, calculado a partir de la relación entre el valor de meseta G_p presentado por G' a amplitudes de tensión menores y el máximo local $G''_{m\acute{a}x}$ medido a amplitudes mayores para G'' . Se demostró que esta relación $G_p/G''_{m\acute{a}x}$ se saturaba hasta un valor constante para las muestras que alcanzaban el equilibrio estructural, y se estableció claramente una relación entre valores mayores de $G_p/G''_{m\acute{a}x}$ y muestras con una mejor dispersión de las partículas coloidales. Los valores de $G_p/G''_{m\acute{a}x}$ calculados a partir de los datos representados en la figura 1d se recogen en la tabla 3. Las relaciones $G_p/G''_{m\acute{a}x}$ de la tabla 3 muestran que el copolímero de SBS favorece una mejor dispersión de las partículas sólidas en la tinta. En general, los resultados reológicos presentados en la figura 1 y la tabla 3 indican claramente que el SEBS C-H6110 no es el copolímero de elección si se pretende un alto grado de dispersión de partículas en la tinta.

15 Ejemplos comparativos 1, 3 y 4. Propiedades reológicas de las tintas: influencia de los distintos métodos de preparación de la tinta

La figura 2 representa el grado de reproducibilidad de los datos reológicos medidos con la muestra de SEBS C-H6110/M3 (ejemplo comparativo 3) en la se presentan cuatro pruebas realizadas con diferentes espesores de muestra. Se midió un conjunto de datos cualitativamente similar con muestras de SEBS C-H6110/M1 (ejemplo comparativo 1; véase la sección anterior) y SEBS C-H6110/M2 (ejemplo comparativo 4). Al inicio de la cizalla constante, se miden diferentes transitorios de viscosidad que convergen a un valor constante al cabo de 40 segundos (véase la figura 2a). No obstante, se pudieron medir los espectros mecánicos que recuerdan a los geles de partículas floculadas, a los geles de partículas estabilizados estéricamente o a las dispersiones vítreas de esferas brownianas: La figura 2a, G' muestra una dependencia de la frecuencia muy débil y es mayor que G'' , este último muestra un mínimo reproducible situado entre 2 y 10 Hz, lo que, en el marco de la teoría de acoplamiento de modos para vidrios, define la separación entre el tiempo de relajación de las partículas dentro de la jaula formada por los vecinos más cercanos y el tiempo más lento para la fusión de la jaula. Se han documentado espectros cualitativamente similares para suspensiones catódicas basadas en NMP que utilizan PVDF como aglutinante.

30 No obstante, se realizó un tratamiento estadístico de los datos mostrados en la figura 2 para una diferenciación cuantitativa entre las muestras producidas siguiendo los tres procedimientos experimentales diferentes. La figura 3 presenta los valores medios y las barras de error de las funciones reológicas calculadas a partir de los datos de cuatro pruebas realizadas con diferentes espesores. En general, los datos mostrados en la figura 3 revelan que las propiedades reológicas son sensibles al método utilizado para preparar las tres tintas.

35 Dejando de lado los resultados de la prueba de cizalla constante a $0,5\text{ s}^{-1}$, que está esencialmente diseñada para mejorar la reproducibilidad experimental con suspensiones concentradas mediante la inducción de la cizalla de una estructura específica, los datos reológicos indican que la muestra de SEBS C.H6110/M3 muestra una acumulación estructural más prolongada tras el cese de la cizalla constante. La figura 3a indica que G' para la muestra de SEBS C-H6110/M1 alcanza un equilibrio estructural a los 1000 s después de un comportamiento inicial de ley de potencia típico de dispersiones coloidales vítreas o gelificadas. A diferencia de esto, la estructura de la muestra de SEBS C-H6110/M3 continúa recuperándose después de 2000 s y apenas se alcanza un equilibrio en 1 hora. La muestra de SEBS C-H6110/M2 muestra una cinética intermedia.

45 Los espectros mecánicos de las tres tintas representadas en la figura 3b indican que los módulos de cizalla de la muestra de SEBS C-H6110/M3 son significativamente mayores que los de las otras dos tintas para todas las frecuencias probadas. El mínimo local en G'' que corresponde a la transición entre un procedimiento de relajación estructural a bajas frecuencias y movimientos locales rápidos de partículas a frecuencias más altas, está presente en todas las muestras. Sin embargo, el cambio de movimientos locales a frecuencias más altas en la muestra de SEBS
50 C-H6110/M2 indica una aceleración de este procedimiento de relajación.

El comportamiento LAOS de las suspensiones que se muestran en la figura 3c muestra el efecto Payne que se encuentra comúnmente en polímeros fundidos o dispersiones concentradas con alto contenido de carga. Este efecto se caracteriza por la disminución concomitante en los módulos de G' y el máximo local en G'' antes de la fluencia y el
55 flujo a tensiones mayores (donde G'' se vuelve mayor que G'). En general, los datos de la figura 3c revelan que la muestra de SEBS C-H6110/M3 es más resistente a las tensiones pues el inicio del comportamiento no lineal, así como el cruce entre G' y G'' , ocurre ante tensiones mayores. Los datos reológicos de la figura 3 apuntan a una menor floculación de los agregados de partículas que componen la estructura de la suspensión espesa de SEBS C-H6110/M3.

60 Se espera un comportamiento similar del SEBS C-H6180X/M3 en comparación con el SEBS C-H6180X/M1 y el SEBS C-H6180X/M2.

Ejemplo 2. Morfología del cátodo impreso y comportamiento de la conductividad eléctrica

La estructura homogénea del cátodo impreso desempeña un papel importante en el rendimiento de la batería. La homogeneidad morfológica de las muestras se evaluó mediante mediciones de SEM (figura 4). Se verifica una buena distribución de partículas en todos los cátodos impresos, lo que demuestra que las propiedades de la tinta son adecuadas para la técnica de serigrafía. La agregación de los componentes tampoco es visible en todas las muestras.

Independientemente del tipo de aglutinante polimérico y del método de dispersión, las imágenes muestran una estructura tridimensional interconectada de los tres componentes de la batería (aglutinante, aditivo conductor y material activo). También es evidente en todas las muestras la forma no esférica de las partículas de material activo, que presentan una estructura similar a una varilla con tamaños heterogéneos del orden de 2 µm. La presencia de huecos a lo largo de la superficie del electrodo es evidente (porosidad) y se atribuye a la evaporación del disolvente y a la diferencia en el tamaño y forma de las partículas. Esta porosidad permite el acceso de los iones de litio al cátodo, aumentando el área de la interfaz entre el electrodo y el electrolito, y favoreciendo la cinética de intercalación.

Las figuras 4a, b y c muestran que, una vez aplicado el mismo método de dispersión, la morfología no depende de la estructura química del aglutinante. Comparando la muestra de SBS (figura 4a; es decir, el ejemplo comparativo 2) y las muestras de SEBS (figuras 4b y c, es decir, el ejemplo 1 y el ejemplo comparativo 1, respectivamente) preparadas usando el Método 1, se puede concluir que la mezcla en seco del material activo y los aditivos conductores conduce a un grado similar de dispersión de partículas. Por lo tanto, la presencia de bloques de etileno en el copolímero de SEBS (no presente en el SBS) y el porcentaje de estireno no afectan a la morfología del cátodo ya que la porosidad del cátodo (aproximadamente el 70 %) y la microestructura son las mismas. Además, se observó que la conductividad eléctrica en CC se sitúa en torno a 10 S.m⁻¹ para los distintos polímeros con el mismo método de dispersión. De acuerdo con esto, se consigue una buena distribución estructural dentro de los diferentes polímeros estudiados, promoviendo una buena estabilidad mecánica y una buena cohesión entre las diferentes partículas.

Las mediciones de conductividad eléctrica se realizaron mediante el método de sonda de cuatro puntos con una fuente de corriente CC 9818 de Time Electronics y un nanovoltímetro 2182 de Keithley. Para las medidas, el material del electrodo se depositó sobre un sustrato aislante y la conductividad eléctrica (σ_e , S.cm⁻¹) se calculó mediante

$$\sigma_e = \frac{I}{3.3625tV}$$

donde t es el espesor de la muestra en cm, I es la corriente en amperios y V es el voltaje en voltios.

Por otra parte, las figuras 4c, d y e (ejemplo comparativo 1, ejemplo comparativo 4 y ejemplo comparativo 3, respectivamente) muestran diferencias significativas en la distribución de partículas para las muestras preparadas con tintas formuladas después de los diferentes métodos de preparación. En concreto, la muestra preparada con el método 2 (figura 4d) muestra que las partículas de polímero cubren las partículas activas y conductoras. La presencia de partículas de copolímero puede explicarse por el hecho de que, una vez que las partículas se dispersan por primera vez en el disolvente, la suspensión espesa resultante tiene una viscosidad significativa, lo que es perjudicial para la solvatación completa del copolímero. Asimismo, el tiempo de mezcla del copolímero en la tinta se reduce en comparación con los otros dos métodos. El recubrimiento de polímero de las partículas no solo influye en la conductividad mecánica, sino también en la eléctrica en CC, ya que se promueve la conectividad eléctrica entre materiales activos. En esta muestra en particular, la conductividad eléctrica en CC es de 19,6 ± 0,9 S.m⁻¹, que es mayor que para las tintas preparadas por diferentes métodos: 8,4 ± 1,5 y 15,7 ± 1,0 S.m⁻¹ para SEBS C-H6110/M1 y SEBS C-H6110/M3, respectivamente. A pesar de esto, las muestras presentan el mismo porcentaje de porosidad del 70 %.

En general, los resultados presentados en la figura 4 muestran que el método de preparación de la tinta afecta a la estructura del cátodo, a diferencia de la naturaleza química del aglutinante que no tiene ningún efecto significativo sobre el grado de dispersión de las partículas en el cátodo ni sobre su porosidad.

Ejemplo 3. Rendimiento electroquímico: comportamiento de ciclado

La cinética electroquímica de media celda de los cátodos impresos se evaluó mediante diferentes técnicas, incluidos ciclos de carga/descarga (figura 5), espectroscopia de impedancia electroquímica y capacidad diferencial (dQ/dV) (figura 6). El rendimiento del ciclo de carga/descarga se evaluó a temperatura ambiente a diferentes tasas C/5 a 5C

en un intervalo de voltaje de entre 2,5 y 4,2 V. La figura 5a, muestra el quinto ciclo de resultados de rendimiento de carga/descarga a las tasas 5C y C/5 para todos los cátodos impresos. Es evidente la presencia de una meseta plana en las curvas de carga y descarga, y se ubica alrededor de 3,2 y 3,7 V, respectivamente, disminuyendo al aumentar la tasa C y, en consecuencia, disminuyendo la difusión del litio. Esta meseta de voltaje plana es indicativa de la reacción rédox entre el LiFePO_4 y FePO_4 , por la presencia de fases Fe^{2+} y Fe^{3+} , respectivamente [56].

Al comparar los diferentes aglutinantes poliméricos, resulta evidente el menor rendimiento de carga/descarga (a 5C) y la menor estabilidad en meseta del SEBS C-H6110/M1 (52 y 137 mAh.g^{-1} de capacidad de descarga a 5C y C/5, respectivamente). Este hecho demostró que efectivamente el tipo de aglutinante polimérico influye en el rendimiento a diferentes tasas de la batería debido a la interacción específica entre los materiales activos y el aditivo conductor y la matriz polimérica. Así pues, el cátodo preparado con SEBS C-H6180X/M1 muestra la mayor capacidad de descarga tanto a la tasa 5C como a la tasa C/5 (105 y 142 mAh.g^{-1} , respectivamente) y, por lo tanto, al comparar el rendimiento de descarga de SEBS C-H6110/M1 y SEBS C-H6180X/M1, se puede concluir que la proporción de etileno/butileno (E/B) afecta fuertemente el rendimiento de la batería, que aumenta al aumentar la proporción de E/B. También se concluye que para casi el mismo porcentaje de estireno (25 % y 30 % para SBS C-718/M1 y SEBS C-H6110/M1) la presencia de etileno en el SEBS afecta negativamente a la capacidad de descarga a las tasas C altas y positivamente a las tasas C bajas. La presencia de etileno en el SEBS es responsable de un mayor entrelazamiento de polímeros en comparación con el SBS, lo que potencia un mejor acoplamiento entre el polímero y las partículas (material activo y aditivo conductor) mejorando así el rendimiento de la batería.

Respecto a los diferentes métodos utilizados para la preparación de las tintas, se concluye que las muestras preparadas mediante el método 3 (M3) presentan mayor capacidad específica de carga/descarga (150 y 147 mAh.g^{-1} para la capacidad de carga y descarga, respectivamente) en comparación con las muestras preparadas con los otros métodos de preparación. El método M3, en comparación con los métodos M1 y M2, tiene la particularidad de añadir el material activo y el aditivo conductor por separado a la solución polimérica, aumentando la interacción entre ambas partículas con el polímero. Este aumento en la interacción entre el polímero y las partículas mejora la vía para el movimiento de los iones de litio promoviendo una mayor intercalación/desintercalación del litio. Por otra parte, los resultados para SEBS C-H6110/M1 muestran un voltaje de meseta más baja y un aumento del potencial, promoviendo una disminución en la difusión del litio, lo que explica la menor capacidad específica de la muestra.

También se evaluó el rendimiento a diferentes tasas (figura 5b), lo que muestra que la capacidad de descarga disminuye al aumentar las tasas C. Las capacidades de descarga fueron 128,3, 141,2 y 136,3 mAh.g^{-1} a C/5 y 83,6, 105,3 y 52,5 mAh.g^{-1} a 5C para SBS C-718/M1, SEBS C-H6180X/M1 y SEBS C-H6110/M1, respectivamente, mostrando que la selección de la matriz polimérica influye en el rendimiento de la batería y que SEBS C-H6180X/M1 muestra la mayor capacidad de descarga para las diferentes tasas C. La evaluación de los diferentes métodos de dispersión para un determinado aglutinante polimérico muestra que las capacidades de descarga son 136,3, 126,7 y 146,4 mAh.g^{-1} a C/5 y 52,5, 95,8 y 106,3 mAh.g^{-1} a 5C para SEBS C-H6110/M1, SEBS C-H6110/M2 y SEBS C-H6110/M3, respectivamente, obteniéndose la mayor capacidad de descarga para las muestras de tintas obtenidas mediante el método 3 (SEBS C-H6110/M3). La figura 5b también muestra el ciclo de recuperación para las diferentes muestras, demostrando una capacidad reducida de desvanecimiento a C/5 para todas las muestras.

La estabilidad del ciclo de los cátodos impresos se evaluó después de 50 ciclos de carga/descarga a tasas C y 2C (figura 5c), y todas las muestras mostraron buena estabilidad y alta retención de la capacidad en las velocidades de ciclado y barrido. La retención de la capacidad después de 50 ciclos a 2C para los cátodos con los diferentes aglutinantes poliméricos es del 85, 93 y 100 % para SEBS C-H6110/M1, SBS C-718/M1 y SEBS C-H6180X/M1, respectivamente. Se calculó el desvanecimiento de la capacidad entre el 2.º y el 50.º ciclo, y es del 40 %, 5 % y 7 % para SEBS C-H6110/M1, SBS C-718/M1 y SEBS C-H6180X/M1, respectivamente.

Además, los diferentes métodos de dispersión conducen a cátodos con una estabilidad adecuada y una alta retención de capacidad en las velocidades de ciclado y barrido. Así pues, la retención de la capacidad tras 50 ciclos a 2C es del 85, 99 y 88 % y el desvanecimiento de la capacidad entre el 2.º y el 50.º ciclo es del 40, 1 y 1 % para SEBS C-H6110/M1, SEBS C-H6110/M2 y SEBS C-H6110/M3, respectivamente.

La eficacia coulombica (figura 5d) se sitúa en torno al 100 % para todos los aglutinantes poliméricos y métodos de preparación, a excepción de los cátodos de SEBS C-H6110/M2 a tasa C que muestran una eficiencia coulombica de alrededor del 95 %.

Así pues, los resultados globales muestran que el SEBS C-H6180X es el polímero más adecuado para utilizar como aglutinante polimérico en el desarrollo de cátodos debido a la elevada capacidad de descarga obtenida, buena estabilidad, retención de capacidad alta y desvanecimiento de la capacidad bajo. Además, también se concluye que el método de dispersión influye en el rendimiento a diferentes tasas de la batería. El método M1 (convencional) conduce a un menor rendimiento a diferentes tasas de batería (figura 5a) en comparación con los otros dos métodos. El método M3 conduce a cátodos con mayor capacidad de carga y descarga (106 y 147 mAh.g^{-1} para

capacidad de descarga a 5C y C/5, respectivamente). Se concluye que el método de preparación de la suspensión espesa también influyó en el rendimiento del cátodo y que el método 3 es el que conduce a mejores resultados, lo que indica que es mejor agregar el material activo y el aditivo conductor por separado a la solución de polímero para mejorar la interacción con el aglutinante de polímero y conducir a un mejor rendimiento de la batería.

5 Ejemplo 4. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y resultados de dQ/dV

Las características electroquímicas de los cátodos impresos preparados utilizando los diferentes polímeros y métodos se evaluaron mediante técnicas EIS (figura 6a) y dQ/dV (figura 6b).

10 Se evaluaron los gráficos de Nyquist de los cátodos impresos antes y después (figura 6a) del ciclado de la batería. Las representaciones de Nyquist se caracterizan por dos etapas diferentes, una de semicírculos a altas frecuencias y una línea recta a bajas frecuencias. En este caso, el circuito equivalente presentado (insertado en la figura 6a) se utilizó para evaluar los parámetros cinéticos y los mecanismos de reacción. El circuito equivalente y el diagrama de Nyquist se caracterizan por un semicírculo ubicado a altas frecuencias que representa la suma de diferentes contribuciones de resistencia, tales como: electrolito (R_e), superficie de la película (R_f) que representa la resistencia a la migración del ion litio a través de la película de interfaz de electrolito sólido (SEI, *Solid Electrolyte Interface*) ubicada en la superficie del cátodo, y la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}). Por otra parte, a frecuencias más bajas, la línea recta representa la difusión semiinfinita del elemento de Warburg (W) relacionada con la difusión de los iones de litio. Los cátodos preparados evaluados antes del ciclado no muestran la línea de Warburg definida a 45° en la región de baja frecuencia debido a la ausencia del SEI en la superficie del cátodo. El otro elemento del circuito equivalente es el elemento de capacitancia (CPE3) que describe la capacidad de intercalación diferencial en el material catódico LFP.

25 El ajuste de los resultados experimentales con el circuito eléctrico equivalente muestra una buena concordancia (figura 6a), y permite obtener la resistencia total (R_{total}) calculada a través de R_e , R_{SEI} y R_{ct} obtenidas mediante el procedimiento de ajuste. Los resultados muestran que la resistencia aumenta después del ciclado de la batería para todas las muestras, a excepción de la muestra de SEBS C-H6180X/M1, que disminuye de 519 a 321 Ω . La elevada R_{ct} de la muestra de SEBS C-H6110/M1 (3860 Ω antes y 3926 Ω después del ciclado) conduce a un bajo rendimiento de la batería en los ciclos de carga/descarga y de rendimiento a diferentes tasas. Según los resultados, SEBS C-H6110 es el aglutinante polimérico que conduce a cátodos con mayor R_{total} , mientras que el método 1 de preparación de tinta conduce a cátodos con la R_{total} más alta. Los valores de resistencia total permiten concluir que el polímero y el método de dispersión influyen en las interacciones específicas entre los materiales de relleno y el polímero, lo que conduce a variaciones en el transporte de iones en la interfaz de electrolito sólido, así como en la transferencia de carga. El coeficiente de difusión de los iones de litio (D_{Li^+}) en el material catódico activo se calculó para todas las muestras antes y después del ciclado de acuerdo con:

$$D_{Li} = \frac{R^2 T^2}{2 A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma_W^2}$$

$$Z' = R_1 + R_{2,SEI} + R_{3,ct} + \sigma_W W^{-1/2}$$

40 donde R es la constante gaseosa, T es la temperatura absoluta, A es la superficie del cátodo, n es el número de electrones por molécula durante la oxidación, F es la constante de Faraday, C es la concentración de Li^+ , σ_W es el factor de Warburg, R_1 es la resistencia del electrolito, $R_{2,SEI}$ es la resistencia de la SEI, $R_{3,ct}$ es la resistencia a la transferencia de carga y W es la frecuencia angular.

45 Los resultados muestran que después del ciclado, las baterías muestran un aumento de D_{Li^+} en relación con las muestras antes del ciclado, debido a la formación de SEI y la impregnación del electrolito. Comparando todas las muestras, SEBS C-H6180X/M1 presenta la mayor D_{Li^+} después del ciclado ($15,6 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Está demostrado que el copolímero de SEBS C-H6180X mejora la red estructural de la vía eléctrica permitiendo una mejor difusión de los iones de litio. Con respecto al método de dispersión, se demuestra que los métodos 2 y 3 mejoran la D_{Li^+} , con respecto al método 1. Los métodos 2 y 3 muestran D_{Li^+} de 238×10^{-16} y $187 \times 10^{-16} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, respectivamente. La mejora de la D_{Li^+} depende más de la selección adecuada del método de dispersión que de la estructura química del copolímero.

55 Las curvas de capacidad diferencial (dQ/dV) de los cátodos impresos se presentan en la figura 6b. Se observan dos picos simétricos y más agudos entre 3,35 y 3,50 V, lo que indica la alta reversibilidad electroquímica del ion litio. Estos valores corresponden a procesos de reducción (durante el potencial de barrido hacia atrás) y de oxidación (durante el potencial de barrido hacia delante) dentro de los cátodos impresos, debido al procedimiento de

intercalación y desintercalación de los iones de litio, respectivamente. El pico de voltaje de separación se sitúa entre 0,09 y 0,12 V. El elevado pico de voltaje de separación de 0,12 V para el SEBS C-H6110/M1 y la alta polarización de concentración observada, así como la elevada resistencia total, demuestran nuevamente el bajo rendimiento de la batería de este cátodo. Por otra parte, al comparar los diferentes aglutinantes poliméricos, SEBS C-H6180X/M1 muestra 0,09 V, reforzando su mayor rendimiento de batería.

El rápido aumento de la corriente en el pico de oxidación y reducción muestra que los cátodos impresos obtenidos con la muestra de SEBS C-H6180X presentan una menor polarización y una mejor reversibilidad en comparación con las otras muestras. Además, la baja separación de los picos de oxidación y reducción en SEBS C-H6180X se atribuye al tamaño reducido de los aglomerados de partículas de material activo y aditivos conductores en la matriz polimérica.

Lista de citas bibliográficas

15 1. Gonçalves, R. *et al.* "Poly(styrene-butene/ethylene-styrene): A New Polymer Binder for High-Performance Printable Lithium-Ion Battery Electrodes", *ACS Applied Energy Materials*, 2018, vol. 1, págs. 3331-3341.

20 2. Gören, A. *et al.* "Influence of Solvent Evaporation Rate in the Preparation of Carbon-Coated Lithium Iron Phosphate Cathode Films on Battery Performance", *Energy Technology*, 2016, vol. 4, págs. 573-582;

REIVINDICACIONES

1. Un electrodo para una batería de iones de litio que comprende una capa activa que comprende un material activo del electrodo; un aditivo conductor; y un copolímero lineal de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) como aglutinante que se caracteriza por tener:
- un índice de fluidez (MFR) medido a 230 °C y una carga de 2,16 kg de 4 a 220 g/10 min;
 - un peso molecular inferior a 100.000 g/mol, particularmente de 50.000 g/mol a 100.000 g/mol y;
 - un contenido de estireno del 10 al 20 % en peso.
2. El electrodo de la reivindicación 1, donde el copolímero lineal de SEBS se caracteriza además por que el peso molecular de los bloques de poliestireno (S) es igual o inferior a 9000 g/mol.
3. El electrodo de las reivindicaciones 1 o 2, que es un cátodo y el material activo del electrodo es un material activo catódico.
4. El cátodo de la reivindicación 3, donde el contenido del aglutinante en la capa activa catódica es del 2 % en peso al 25 % en peso con respecto al peso total de la capa activa catódica.
5. El cátodo de la reivindicación 4, donde la cantidad de material activo catódico es del 45 % en peso al 95 % en peso con respecto al peso total de la capa activa catódica.
6. El cátodo de la reivindicación 5, donde la cantidad de aditivo conductor es del 3 % en peso al 30 % en peso con respecto al peso total de la capa activa catódica.
7. El electrodo de las reivindicaciones 1 o 2, que es un ánodo y el material activo del electrodo es un material activo anódico.
8. El ánodo de la reivindicación 7, donde el contenido del aglutinante en la capa activa anódica es del 2 % en peso al 25 % en peso con respecto al peso total de la capa activa anódica.
9. Un procedimiento para la preparación de un electrodo tal como se ha definido en la reivindicación 1, que comprende:
- a) obtener una suspensión espesa que comprende
 - un copolímero lineal de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) como aglutinante que se caracteriza por tener:
 - un índice de fluidez (MFR) medido a 230 °C y una carga de 2,16 kg de 4 a 220 g/10 min;
 - un peso molecular inferior a 100.000 g/mol, particularmente de 50.000 g/mol a 100.000 g/mol y;
 - un contenido de estireno del 10 al 20 % en peso;
 - un material activo del electrodo, un aditivo conductor y un disolvente adecuado;
 - b) aplicar la suspensión espesa a un colector de corriente; y
 - c) secar la suspensión espesa aplicada para formar una capa activa de electrodo en el colector de corriente.
10. El procedimiento para la preparación de un electrodo de la reivindicación 9, donde el electrodo es un cátodo y el material activo del electrodo es un material activo catódico.
11. El procedimiento para la preparación de un cátodo de la reivindicación 10, donde la suspensión espesa de la etapa a) se forma mediante:
- la disolución del copolímero de SEBS en un disolvente con agitación para obtener una solución de copolímero;
 - la adición secuencial a la solución de copolímero agitada de un material activo catódico y un aditivo conductor para obtener una suspensión; y
 - el sometimiento de la suspensión resultante a un procedimiento de agitación para obtener una suspensión espesa.
12. El procedimiento para la preparación de un electrodo de la reivindicación 9, donde el electrodo es un ánodo y el material activo del electrodo es un material activo anódico.

13. El procedimiento para la preparación de un electrodo de acuerdo con las reivindicaciones 9 a 12, donde la etapa b) se lleva a cabo mediante serigrafía.

14. Una batería de iones de Li que comprende un cátodo y un ánodo, un separador y una solución electrolítica adecuada interpuesta entre el cátodo y el ánodo, donde bien el cátodo o el ánodo, o ambos, son como se han definido en las reivindicaciones 1 o 2.

15. La batería de iones de Li definida en la reivindicación 14, donde el cátodo es como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6 y/o el ánodo es como se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8.

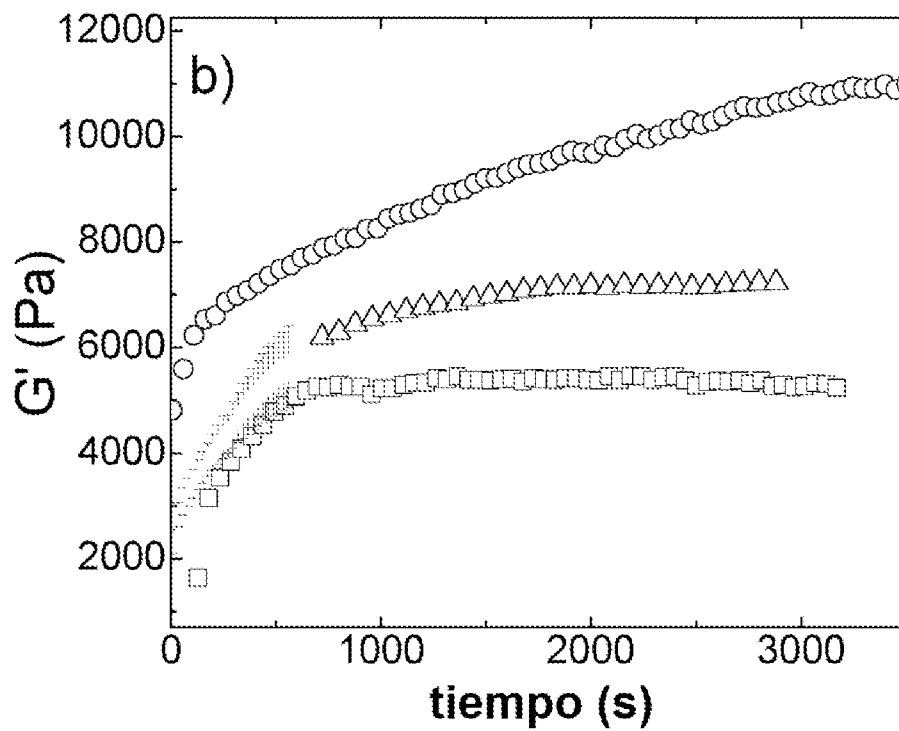
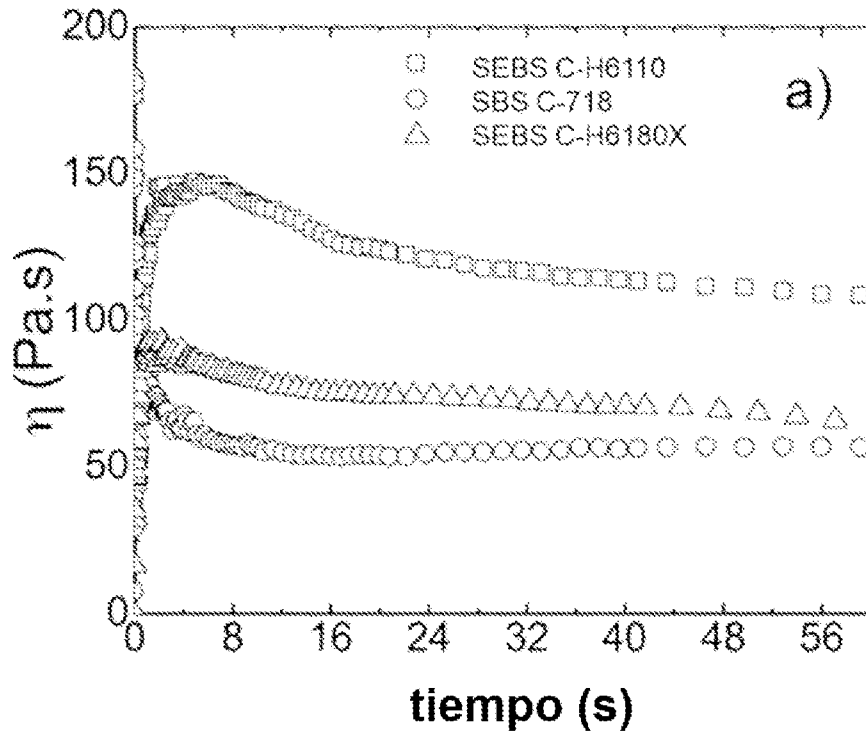


Fig. 1

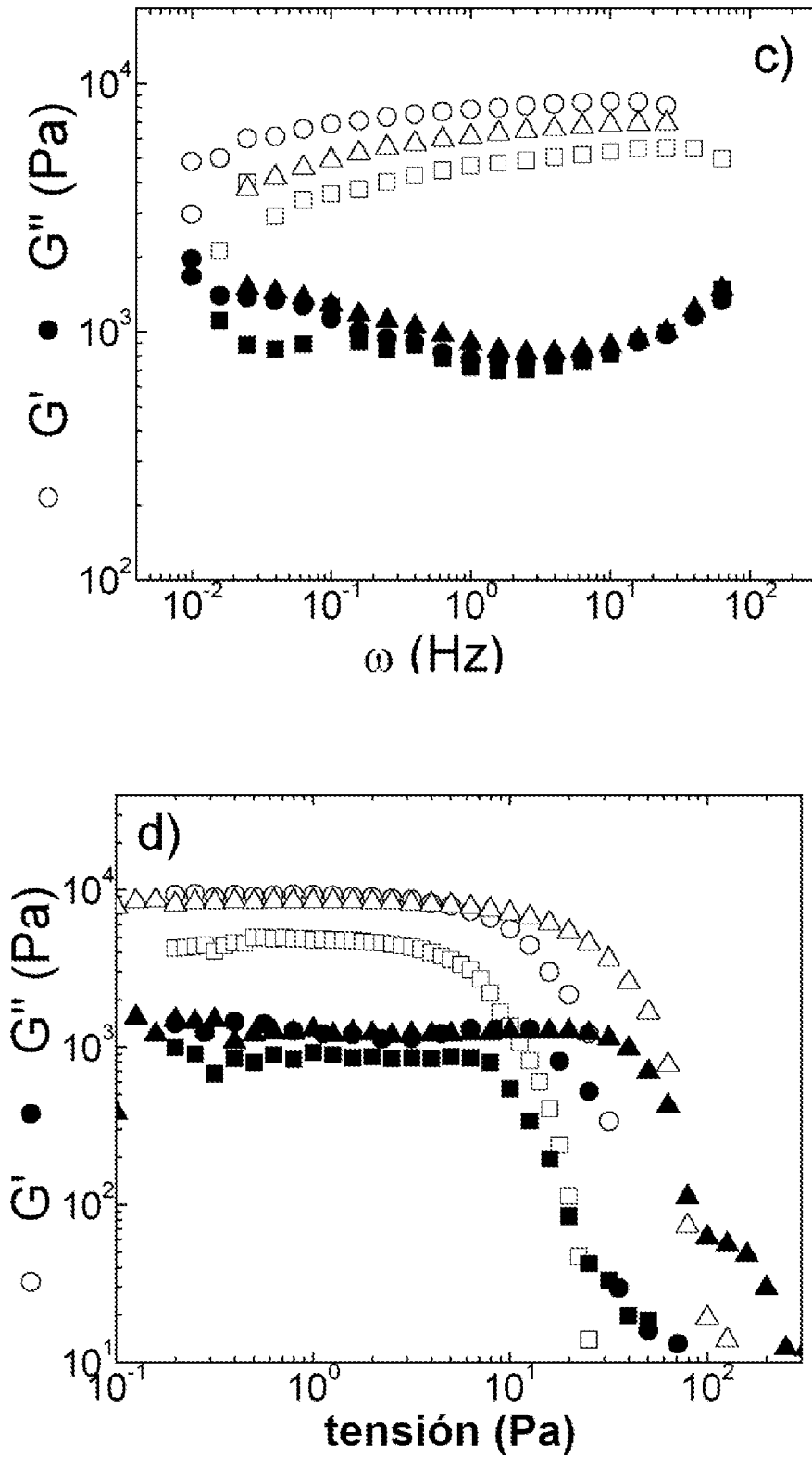


Fig. 1 (cont)

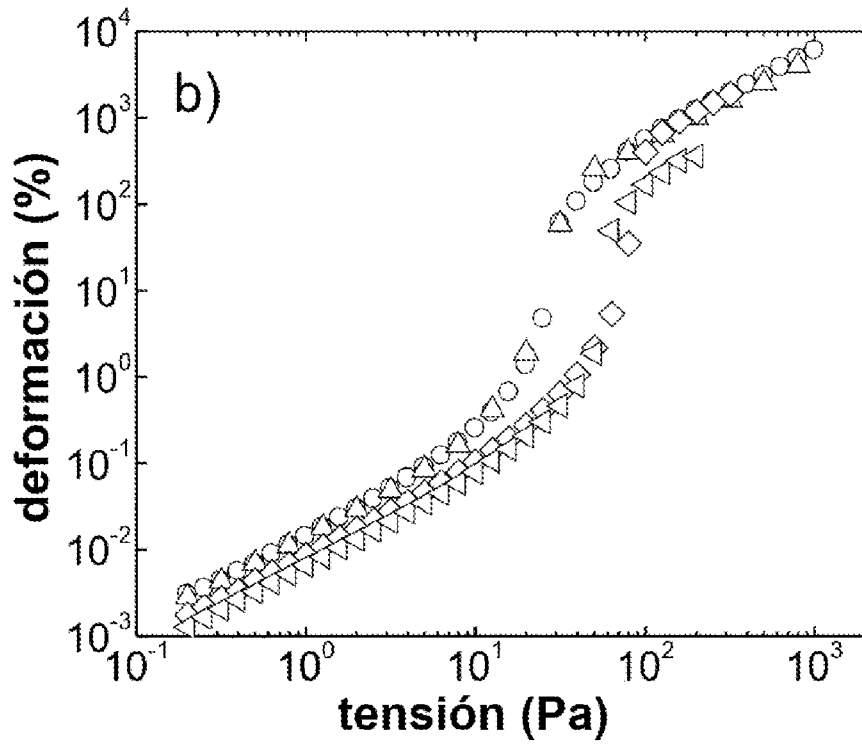
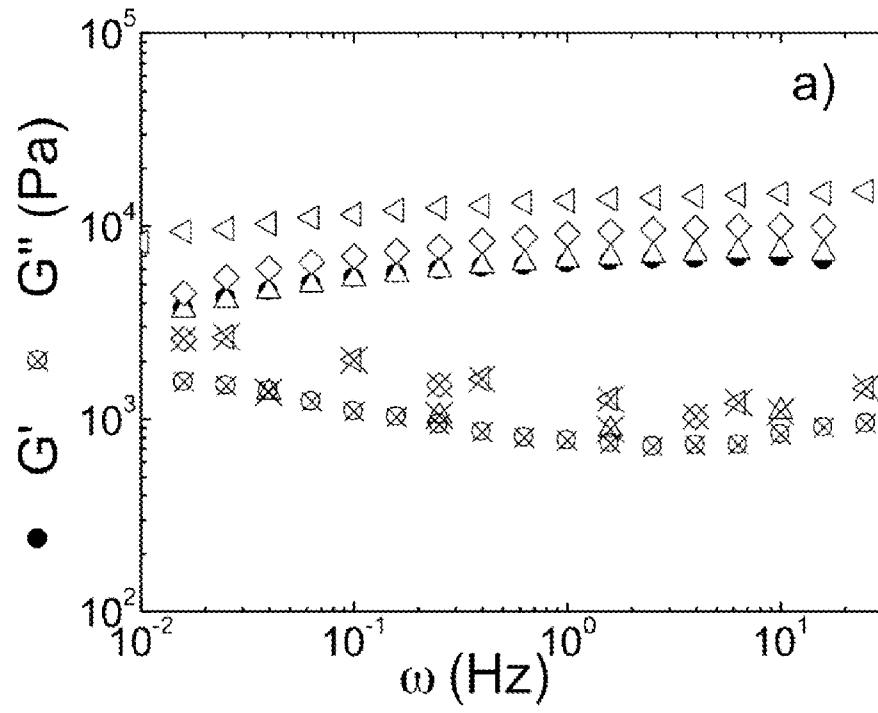


Fig. 2

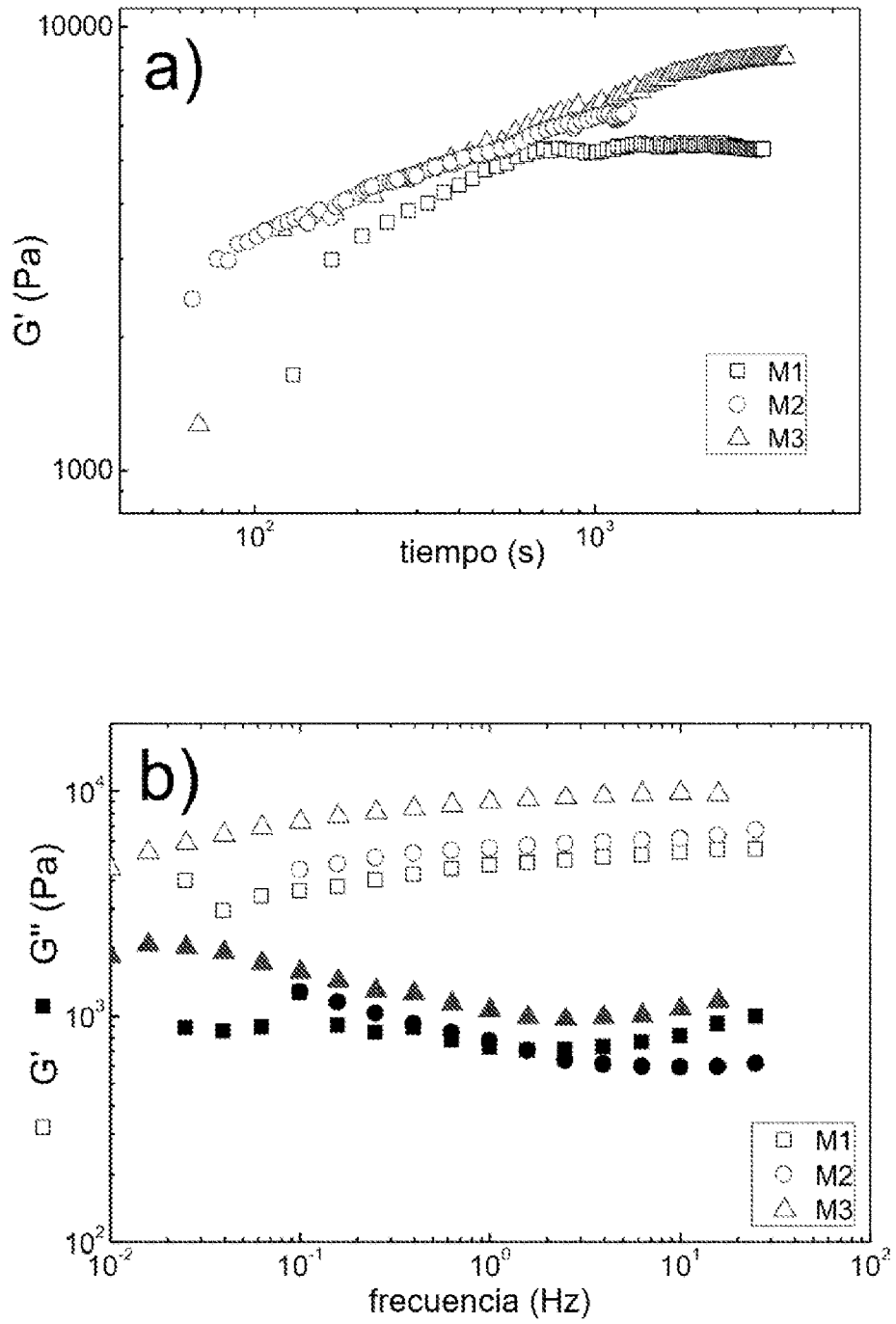


Fig. 3

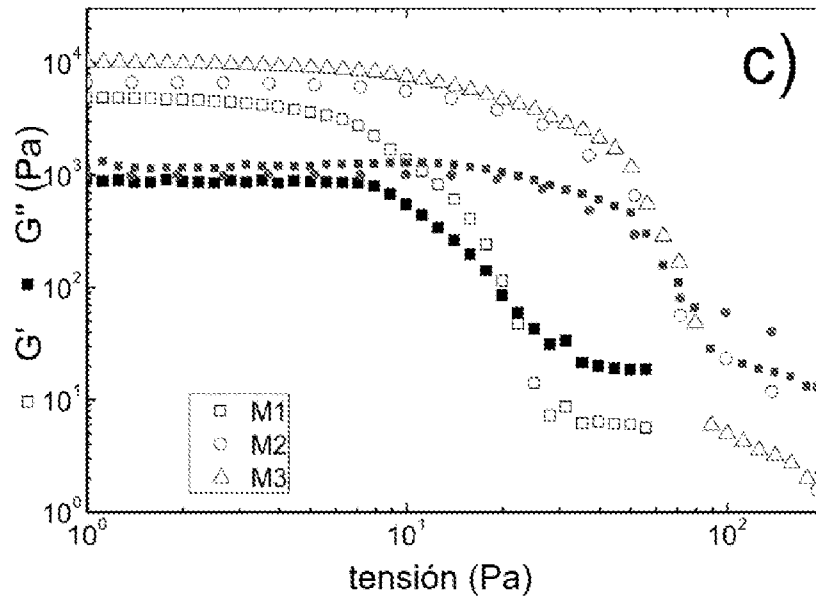


Fig. 3 (cont.)

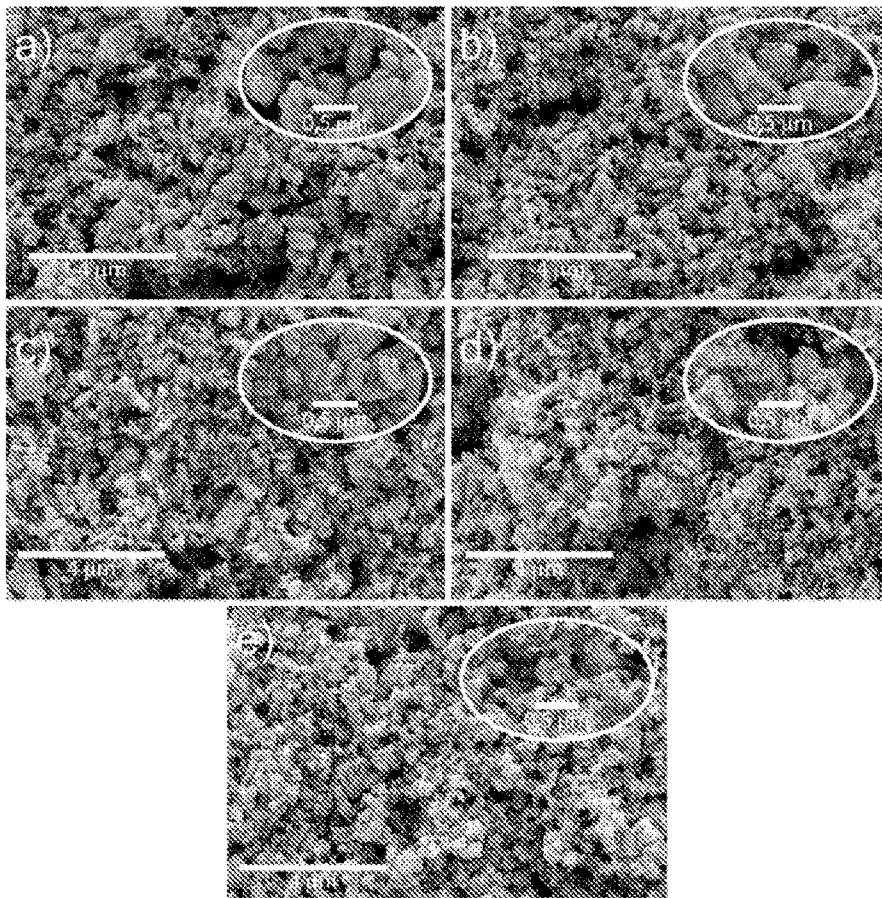


Fig. 4

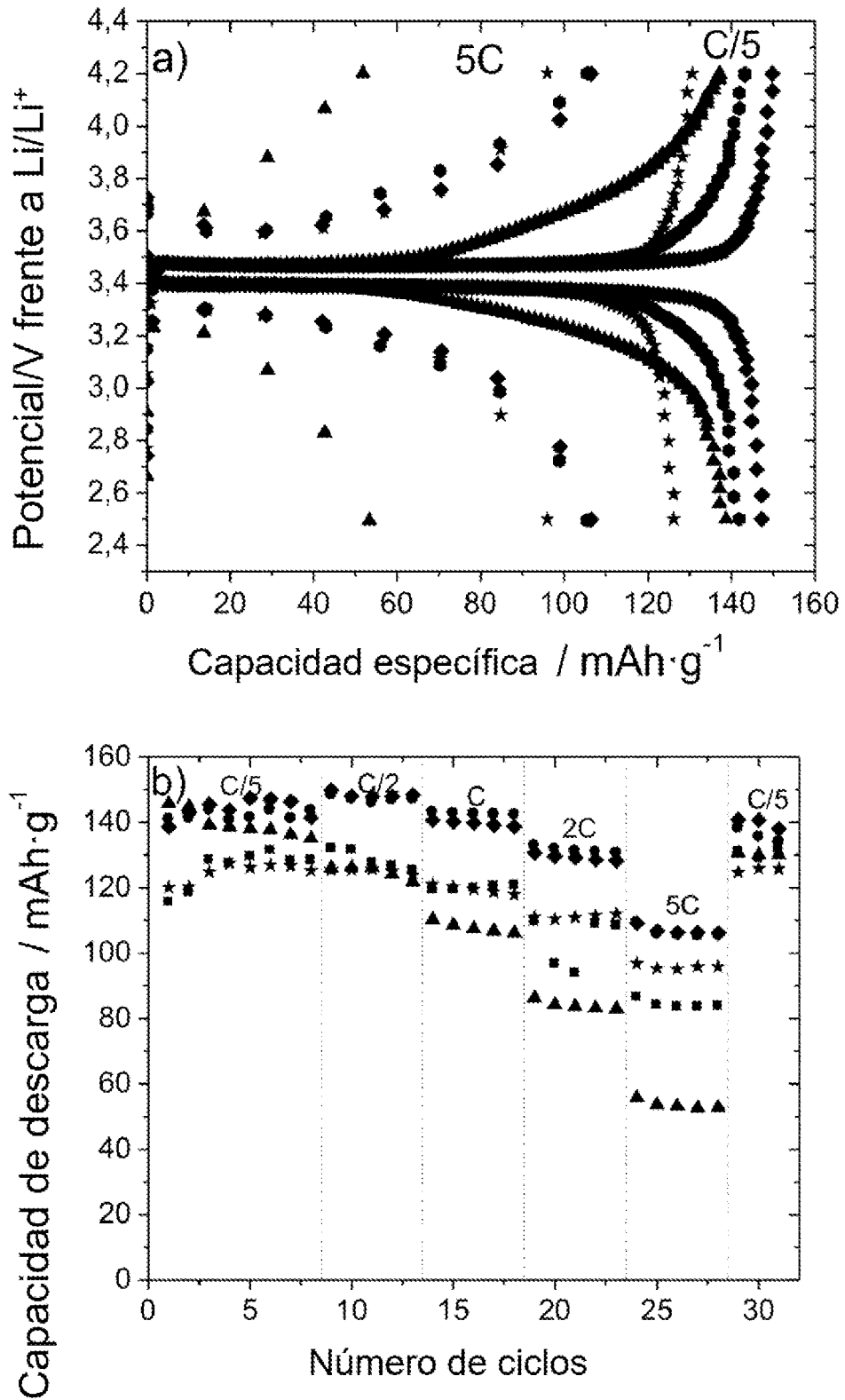


Fig. 5

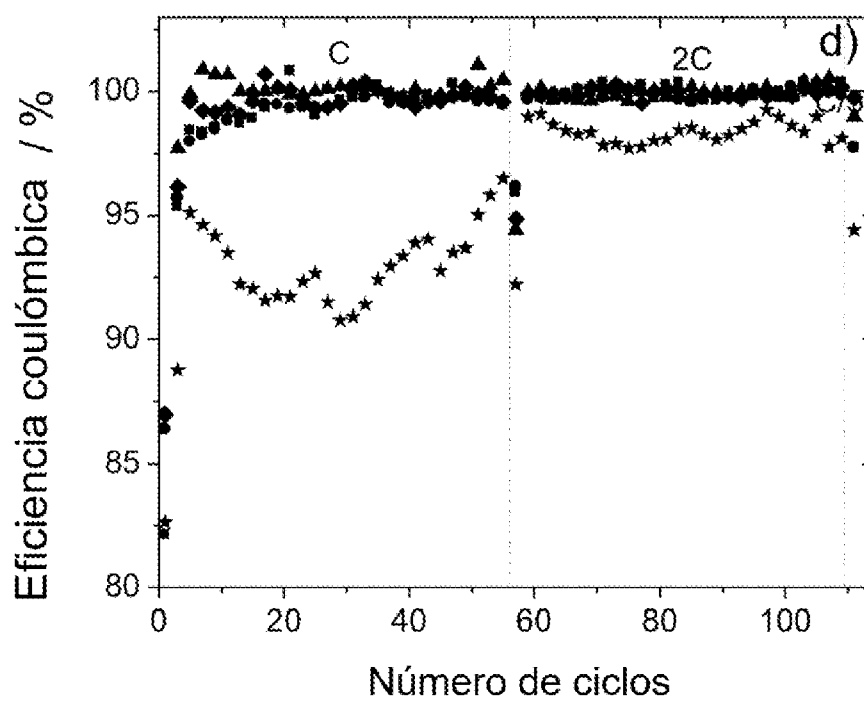
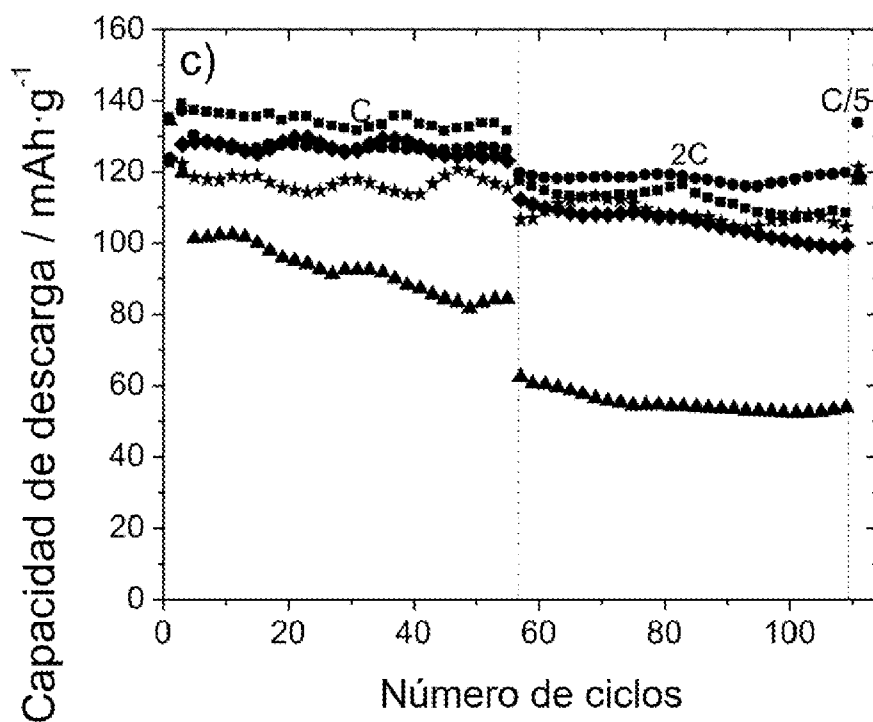


Fig. 5 (cont.)

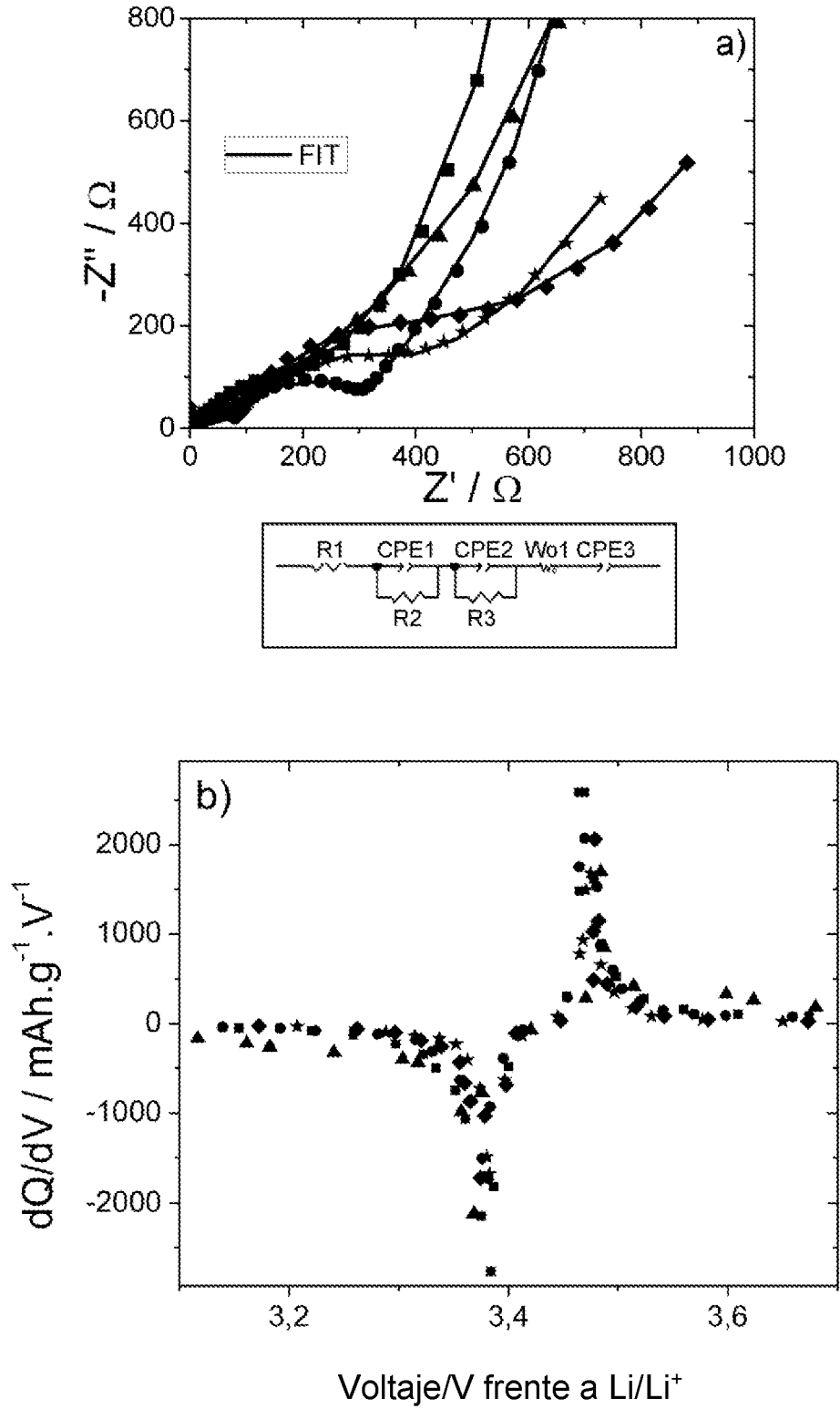


Fig. 6