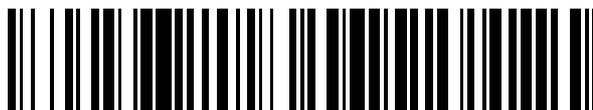


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 666 430**

51 Int. Cl.:

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

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: **10.07.2015 PCT/EP2015/065892**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.01.2016 WO16005590**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2015 E 15738054 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 3117474**

54 Título: **Cátodo para baterías de litio**

30 Prioridad:

10.07.2014 EP 14382269

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

04.05.2018

73 Titular/es:

**REPSOL, S.A. (100.0%)
C/Méndez Álvaro, 44
28045 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**PÁEZ DUEÑAS, ANTONIO;
GARCÍA SAN LUIS, JESÚS;
AMARILLA ÁLVAREZ, JOSÉ MANUEL;
VÁZQUEZ SANTOS, BEATRIZ;
MENÉNDEZ LÓPEZ, ROSA MARÍA;
SANTAMARÍA RAMÍREZ, RICARDO;
BLANCO RODRÍGUEZ, CLARA y
CALLE GÓMEZ, FERNANDO**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 666 430 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

Cátodo para baterías de litio

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a un cátodo que comprende un colector de corriente y a un nuevo composite de electrodo dispuesto sobre dicho colector de corriente, y a un método para su fabricación. La invención se refiere también a una celda de ion litio que comprende dicho cátodo, a módulos de celda y a paquetes de baterías y a dispositivos que los comprenden, tales como vehículos eléctricos y dispositivos eléctricos portátiles.

Antecedentes de la invención

Las baterías de ion litio se han convertido, desde su introducción en el mercado a principios de los años 90, en la tecnología predominante en las baterías para dispositivos electrónicos portátiles en los últimos años debido a su alta densidad de energía, alto voltaje, buen ciclo de vida, escasa preocupación medioambiental y excelentes características de almacenamiento. Sin embargo, debido al desarrollo de nuevos tipos de dispositivos electrónicos y automóviles, tales como vehículos eléctricos (EV), vehículos eléctricos híbridos (HEV), y vehículos eléctricos híbridos enchufables (PHEV), se demandan continuamente baterías que satisfagan los mayores requisitos en términos de mayor densidad de energía/potencia, mejor capacidad de velocidad, ciclo de vida más largo, volumen pequeño, peso ligero y bajo coste.

Entre los materiales activos de cátodo estudiados para baterías de ion litio de alto voltaje (LIB), se han propuesto diversos óxidos de metal de transición de litio que tienen una estructura de espinela, puesto que pueden intercalar de forma reversible litio a altos voltajes. Estos materiales activos con baja conductividad electrónica necesitan un agente conductor, entre los cuales se han propuesto grafito, grafeno, fibras de carbono, nanotubos de carbono, negro de carbono, metales o polímeros conductores tales como derivados de polifenileno. Recientemente, se han propuesto diversos compuestos de metal de transición de litio que tienen una estructura de olivina como electrodos seguros para LIB. Han surgido cátodos para LIB con un composite de electrodo dispuesto sobre un colector de corriente, en el que el composite de electrodo comprende un material electroquímico activo y un agente conductor, como se ha mencionado anteriormente, junto con un aglutinante para proporcionar resistencia mecánica al composite de electrodo y adhesión potenciada al colector de corriente. Este tipo de composite de electrodo se prepara de acuerdo con el método conocido de doctor Blade por deposición sobre el colector de corriente.

Recientemente, se han publicado muchos documentos que desvelan diferentes aspectos y desarrollos relacionados con este tipo de cátodos para LIB. Por ejemplo, el documento EP 2437337 desvela cátodos que comprenden un colector de corriente y un composite de electrodo activo depositado sobre el mismo, que comprenden un óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela, un material conductor, tal como negro de carbono o grafeno y un aglutinante, donde al menos parte de la superficie se ha fluorado para reducir las reacciones secundarias entre el electrolito y el material de cátodo activo. Estos composites de electrodo presentan un espesor de solo hasta 20 μm y, como consecuencia, baja carga de masa activa y capacidades por unidad de área (mAh/cm^2).

El documento WO2013157873 desvela un electrodo para una batería secundaria que comprende un colector de corriente y, depositado sobre este, un composite de electrodo que comprende un material activo de electrodo, un aglutinante y un material conductor. Este documento solo desvela el espesor del colector de corriente de 3 μm a 500 μm . Como los materiales conductores se desvelan grafeno y nanotubos de carbono, que opcionalmente además comprenden otros materiales tales como grafito natural, grafito artificial, negro de carbono, fibras de carbono, negro de acetileno, etc. El documento WO2013157863 también desvela un electrodo para una batería secundaria que comprende un colector de corriente de 3 a 500 μm de espesor, que comprende un revestimiento conductor de 10 a 500 nm depositado sobre el colector, y un composite de electrodo depositado sobre el conjunto de revestimiento conductor-colector de corriente. Esta construcción mejora el contacto eléctrico entre el colector de corriente y el composite de electrodo y, de esta manera, disminuye la resistencia de la celda interna. Entre los aditivos conductores, pueden mencionarse grafito natural, grafito artificial, negro de carbono, fibras de carbono, negro de acetileno.

El documento CN102420323 desvela un composite de electrodo que comprende un material activo de electrodo, grafeno y un material conductor seleccionado del grupo de grafito, grafito expandido, nanotubos de carbono, fibras de carbono, carbono activado, carbono amorfo, negro de carbono, polímeros conductores, etc. Este documento desvela explícitamente en los ejemplos materiales compuestos que contienen grafeno (véase la Tabla 2), pero la combinación específica de un óxido de litio y manganeso de tipo espinela con grafeno y negro de carbono no se desvela. Este documento no se refiere tampoco al espesor del composite de electrodo.

Richard Prabakar, S.J. et al. (Journal Electrochemical Soc., 160 (6) A823-A837 (2013)) desvelan materiales composites de electrodo que incluyen óxido de litio, níquel y manganeso de tipo espinela y un 1, un 2,5 y un 5 % en peso de grafeno. De acuerdo con los autores, el mejor rendimiento electroquímico se consigue con un 2,5 % en

peso de grafeno, mientras que el óxido de litio, níquel y manganeso de tipo espinela con un 5 % en peso de grafeno presenta una menor capacidad debido a la aglomeración de grafeno.

5 El documento WO 2014/044210 A1 desvela materiales que comprenden fosfato de hierro de litio, negro de acetileno, PVDF y grafeno que, cuando se extienden inicialmente, tienen un espesor de hasta 300 μm , pero no hace referencia al espesor final del composite, que se reducirá significativamente, normalmente más de siete veces, después de la fundición y el secado.

10 De la misma manera, el documento CN 103 198 934 A desvela composites que tienen un espesor de 150 μm antes del secado y la compresión (prensado con rodillos) para proporcionar un material mucho más fino (de no por encima de 40 μm).

15 El Ejemplo 3 del documento CN101710619 desvela un composite de electrodo que comprende 0,5 partes de grafeno, 0,5 partes de negro de carbono, 1 parte de PTFE y 98 partes de LiMn_2O_4 . Se indica que el espesor final es de 60 μm .

20 El documento WO 2013/192258 desvela un cátodo que comprende un material electroactivo y grafeno intercalado con el material electroactivo y un aglutinante. De acuerdo con la presente solicitud, el grafeno mejora el rendimiento del cátodo con respecto a los cátodos en los que se usa CB. El documento enseña adicionalmente contenidos limitados de grafeno entre un 0,1 y un 2,5 % como único aditivo conductor electrónico para maximizar el contenido del material electroactivo y, por tanto, la capacidad específica de electrodo. El documento se refiere, en general, a las dimensiones del cátodo de al menos 10 μm y hasta 200 μm , señalando que pueden desearse cátodos que tengan dimensiones relativamente más espesas que cumplan los requisitos de densidad energética. Sin embargo, solo los cátodos específicamente desvelados tienen, en el mejor de los casos, 31 μm , en la Tabla 4, teniendo en cuenta que los espesores mostrados en los mismos comprenden también la lámina de aluminio del colector de corriente. Probablemente, no se logran composites de electrodo más espesos debido a las fisuras en el composite, así como la pérdida de adhesión con el colector de corriente.

30 Aunque, como se ha expuesto anteriormente, se han considerado diferentes enfoques para mejorar las características de los cátodos para baterías de ion litio y, de esta manera, las baterías de ion litio en general, sigue habiendo una necesidad en el estado de la técnica de proporcionar baterías de ion litio con un rendimiento electroquímico mejorado.

35 Sumario de la invención

En este sentido, los inventores de la presente invención han encontrado que el uso de una combinación de grafeno y negro de carbono como aditivos conductores electrónicos permite fabricar nuevos composites de electrodo con un alto espesor y alta carga de masa activa, que muestran rendimientos electroquímicos mejorados tal como una alta capacidad específica y una alta energía específica. Por el contrario, los ejemplos comparativos realizados por los inventores, como se explica más adelante, de composites de electrodo con solo un aditivo conductor electrónico, ya sea negro de carbono o grafeno, han mostrado respectivamente que los composites de electrodo correspondientes presentan fracturas y no son homogéneos o carecen de los rendimientos electroquímicos requeridos para su uso en baterías recargables. Además, como se indica en el estado de la técnica, el contenido de material electroquímicamente activo en la batería debería maximizarse para proporcionar una capacidad específica y una energía específica máximas. Los inventores han encontrado que el aumento de espesor que se ha alcanzado usando una combinación de grafeno y negro de carbono permite elevar notablemente la carga de masa activa global (mg/cm^2) en la batería. Este aumento mejora notablemente las propiedades electroquímicas del composite de electrodo, especialmente la capacidad por unidad de área (mAh/cm^2) y la energía por unidad de área (mWh/cm^2) y, en consecuencia, los rendimientos de la batería. Es decir, la posibilidad de proporcionar un composite de electrodo con un mayor espesor permite una mayor carga de material activo, preferentemente un compuesto basado en espinela o en olivina, para la misma cantidad de otros componentes y, de esta manera, da como resultado un rendimiento global mejorado, es decir, una capacidad y energía por área o kilogramo de batería mejoradas.

55 Por lo tanto, en un primer aspecto, la invención se refiere a un nuevo composite de electrodo, que comprende:

de 4 % en peso a 8 % en peso de grafeno
 de 4 % en peso a 8 % en peso de negro de carbono
 de 4 % en peso a 18 % en peso de aglutinante
 60 siendo el resto un óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela o un compuesto de metal de transición de litio que tiene una estructura de olivina, y presentando un espesor de por encima de 80 μm y una carga de masa activa de por encima de 7 mg/cm^2 .

65 En otro aspecto, la invención se refiere a un cátodo, denominado en lo sucesivo en el presente documento el cátodo de la invención, que comprende un colector de corriente y el nuevo composite de electrodo de la invención dispuesto sobre el colector de corriente.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a una celda de ion litio que comprende el cátodo de la invención.

De acuerdo con otro aspecto la invención se refiere a un módulo de batería que comprende el cátodo de la invención.

5 De acuerdo con un aspecto adicional, la invención se refiere también a un paquete de baterías que comprende, al menos, un módulo de batería de acuerdo con la invención.

10 De acuerdo con un aspecto adicional más, la invención se refiere a un dispositivo que comprende una celda de ion litio, un módulo de batería o un paquete de baterías de acuerdo con la invención.

En un aspecto adicional más, la invención se refiere a un método para preparar el nuevo composite de cátodo de la invención.

15 Descripción de los dibujos

La Figura 1 representa la carga de masa activa (mg/cm^2) frente al espesor del electrodo de composite (μm) para cuatro formulaciones de electrodo diferentes que comprenden: (1) $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) y un 10 % en peso de negro de carbono (CB) (comparativo); (2) LNMO y un 5 % en peso de grafeno (CC-GO1000) y un 5 % en peso de CB; (3) LNMO y un 5 % en peso de grafeno (CC-GO2000) y un 5 % en peso de CB; y (4) LNMO y un 5 % en peso de grafeno (XG300) y un 5 % en peso de CB.

20 La Figura 2 representa el voltaje de la celda (V) frente a la capacidad por unidad de área (mAh/cm^2) para cuatro formulaciones de electrodo diferentes que comprenden (1) $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) y un 10 % en peso de negro de carbono (CB) (comparativo); (2) LNMO y un 5 % en peso de grafeno (CC-GO1000) y un 5 % en peso de CB; (3) LNMO y un 5 % en peso de grafeno (CC-GO2000) y un 5 % en peso de CB; y (4) LNMO y un 5 % en peso de grafeno (XG300) y un 5 % en peso de CB registrado a una velocidad de 30 mA/g (0,2C).

25 La Figura 3 muestra la evolución comparativa de la capacidad por unidad de área (mAh/cm^2) frente al número de ciclos a una velocidad de 1C para semi-celdas de litio que usan dos composites de cátodo diferentes, con y sin grafeno, por ejemplo: (1) $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) y un 10 % en peso de negro de carbono (CB); y (3) LNMO y un 5 % en peso de grafeno (CC-GO2000) y un 5 % en peso de CB.

30 La Figura 4 la variación del voltaje de la celda (V) frente a la capacidad de descarga (mAh/g) para tres formulaciones de electrodo diferentes que comprenden: $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO) y (11) un 15 % en peso de grafeno (XG300), (12) un 15 % en peso de grafeno (XG750) y (13) un 10 % en peso de grafeno (XG300), todos ejemplos comparativos, que demuestran que el grafeno en solitario no proporciona una ciclabilidad adecuada.

35 Figura 5: con el fin de demostrar la aplicabilidad general de la presente invención, se reprodujeron los experimentos según la Figura 1 usando LiMn_2O_4 (LMO) en lugar de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO). Por consiguiente, la Figura 5 representa la carga de masa activa (mg/cm^2) frente al espesor del electrodo de composite (μm) para tres formulaciones de electrodo diferentes que comprenden: (5) LiMn_2O_4 (LMO) y un 10 % en peso de negro de carbono (CB) (comparativo); (6) LMO y un 5 % en peso de grafeno (CC-GO2000) y un 5 % en peso de CB; y (7) LMO y un 5 % en peso de grafeno (XG300) y un 5 % en peso de CB.

40 Figura 6: con el fin de demostrar la aplicabilidad general de la presente invención, se reprodujeron los experimentos según la Figura 2 usando LiMn_2O_4 en lugar de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO). Por consiguiente, la Figura 6 representa el voltaje de la celda (V) frente a la capacidad por unidad de área (mAh/cm^2) para tres formulaciones de electrodo diferentes que comprenden: (5) LiMn_2O_4 (LMO) y un 10 % en peso de negro de carbono (CB) (comparativo); (6) LMO y un 5 % en peso de grafeno (CC-GO2000) y un 5 % en peso de CB; y (7) LMO y un 5 % en peso de grafeno (XG300) y un 5 % de CB registrado a un caudal de 0,2C (30 mA/g).

45 Figura 7: con el fin de demostrar la aplicabilidad general de la presente invención, se reprodujeron los experimentos según la Figura 3 usando LiMn_2O_4 (LMO) en lugar de $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO). Por consiguiente, la Figura 7 muestra la evolución comparativa de la capacidad por unidad de área (mAh/cm^2) frente al número de ciclos para semi-celdas de litio que usan dos composites de cátodo diferentes, con y sin grafeno, por ejemplo: (5) LiMn_2O_4 (LMO) y un 10 % en peso de negro de carbono (CB) (comparativo); y (6) LMO y un 5 % en peso de grafeno (CC-GO2000) y un 5 % en peso de CB registrado a una velocidad de 1C.

50 Figura 8: con el fin de demostrar adicionalmente la aplicabilidad general de la presente invención, se reprodujeron los experimentos según las Figuras 1 y 5 usando LiFePO_4 (LFP), un material activo que muestra una estructura olivina, en lugar de LNMO o LMO, materiales activos que tienen ambos una estructura de espinela. Por consiguiente, la Figura 8 representa la masa del material activo (mg/cm^2) frente al espesor del electrodo de composite (μm) para tres formulaciones de electrodo diferentes que comprenden: (8) LiFePO_4 (LFP) y un 10 % en peso de negro de carbono (CB) (comparativo); (9) LFP y un 5 % en peso de grafeno (CC-GO2000) y un 5 % en peso de CB; y (10) LFP y un 5 % en peso de grafeno (XG300) y un 5 % en peso de CB.

60 Figura 9: con el fin de demostrar adicionalmente la aplicabilidad general de la presente invención, se reprodujeron los experimentos según las Figuras 2 y 6 usando LiFePO_4 (LFP), un material activo que muestra una estructura olivina, en lugar de LNMO o LMO, materiales activos que tienen ambos una estructura de espinela. Por consiguiente, la Figura 9 representa el voltaje de la celda (V) frente a la capacidad por unidad de área (mAh/cm^2) para tres formulaciones de electrodo diferentes que comprenden: (8) LiFePO_4 (LFP) y un 10 % en peso de negro de carbono (CB) (comparativo); (9) LFP y un 5 % en peso de grafeno (CC-GO2000) y un 5 % en peso de CB; y (10) LFP y un 5 % en peso de grafeno (XG300) y un 5 % en peso de CB registrado a una

velocidad de 0,2C (34 mA/g).

Figura 10: con el fin de demostrar la aplicabilidad general de la presente invención, se reprodujeron los ejemplos según las Figuras 3 y 7 usando LiFePO_4 (LFP), un material activo que muestra una estructura de olivina, en lugar de LNMO o LMO, materiales activos que tienen ambos una estructura de espinela. Por consiguiente, la Figura 10 muestra la evolución comparativa de la capacidad por unidad de área (mAh/cm^2) frente al número de ciclos para semi-celdas de litio que usan dos composites de cátodo diferentes, con y sin grafeno, por ejemplo: (8) LiFePO_4 (LFP) y un 10 % de negro de carbono (CB) (comparativo); y (9) LFP y un 5 % en peso de grafeno (CC-GO2000) y un 5 % en peso de negro de carbono registrado a una velocidad de 1C.

10 Descripción de la invención

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un composite de electrodo, que comprende:

de 4 % en peso a 8 % en peso de grafeno

de 4 % en peso a 8 % en peso de negro de carbono

de 4 % en peso a 18 % en peso de aglutinante

siendo el resto un óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela o un compuesto de metal de transición de litio que tiene una estructura de olivina, y presentando un espesor de por encima de $80 \mu\text{m}$ y una carga de masa activa de por encima de 7mg/cm^2 .

El composite de electrodo de la invención presenta excelentes capacidades por unidad de área. De acuerdo con una realización de la invención, las capacidades por unidad de área de los composites de electrodo de la invención son de al menos $0,5 \text{mAh/cm}^2$, preferentemente de por encima de $0,8 \text{mAh/cm}^2$ a una velocidad de 0,2C. En una realización de la invención, estos tienen una capacidad por unidad de área de entre $0,5$ y 6mAh/cm^2 a una velocidad de 0,2C, preferentemente de entre $0,8$ y 5mAh/cm^2 a una velocidad de 0,2C, cuando se mide como se describe más adelante en el apartado "Medidas electroquímicas".

Las propiedades mejoradas de los composites de electrodo de la invención también se reflejan en una carga excepcionalmente alta del material activo (carga de masa activa). De acuerdo con una realización de la invención, el composite de electrodo de la invención presenta una carga de masa activa de por encima de 7mg/cm^2 , preferentemente de por encima de 8mg/cm^2 , más preferentemente de por encima de 10mg/cm^2 , cuando se mide como se describe más adelante en el apartado "Medidas electroquímicas". De acuerdo con una realización alternativa, el composite de electrodo de la invención presenta una carga de masa activa de entre 7 y 30mg/cm^2 , preferentemente de entre 8 y 25mg/cm^2 , preferentemente de entre 8 y 20mg/cm^2 , cuando se mide como se describe más adelante en el apartado "Mediciones electroquímicas".

De acuerdo con una realización adicional de la invención, las composiciones de electrodo de la invención tienen una capacidad por unidad de área de entre $0,5$ y 6mAh/cm^2 a una velocidad de 0,2C y una carga de masa activa de entre 4 y 50mg/cm^2 , preferentemente una capacidad por unidad de área de entre $0,8$ y 5mAh/cm^2 a una velocidad de 0,2C y una carga de masa activa de entre 6 y 40mg/cm^2 .

El grafeno del composite de electrodo de la invención puede ser uno cualquiera, sin limitación. El grafeno puede obtenerse a partir de fuentes disponibles en el mercado. De acuerdo con una realización particular, el grafeno son nanoplatelets que están disponibles en el mercado tales como XG300 y XG750 de XG Science. El grafeno puede obtenerse también a partir de diferentes fuentes por diferentes métodos conocidos en la técnica. De esta manera, en una realización particular, el grafeno se obtiene por separación de láminas de grafeno, por ejemplo, por exfoliación. En otra realización particular, el grafeno se prepara sometiendo el grafito o material de fibra de carbono a condiciones ácidas, tal como ácido sulfúrico o nítrico, seguido de procesos de cizalla como molienda, exfoliación, sonicación y reducción, etc. En una realización particular adicional el grafeno se obtiene a partir de coque de acuerdo con métodos conocidos. Los coques que pueden usarse como materiales de partida pueden ser de cualquier origen, sin ninguna limitación particular. En una realización particular, los coques se obtienen a partir de residuos de combustible, y tienen diferentes composiciones químicas y diferentes estructuras microcristalinas dependiendo de su origen. De acuerdo con una realización preferida, los coques usados son coque tratado, coque de recarburación o coque de combustible (abreviado CC) y, más preferentemente, coque de combustible.

De acuerdo con una realización particular, el coque primero se grafitiza a una temperatura comprendida entre $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ y $3000 \text{ }^\circ\text{C}$, el grafito después se somete a un tratamiento ácido para su oxidación, (método tipo Hummers) obteniéndose óxido de grafito, que se exfolia a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ y después se reduce a temperaturas de aproximadamente $700 \text{ }^\circ\text{C}$ a $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, como por ejemplo, $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ o $2000 \text{ }^\circ\text{C}$. En una realización aún más preferida, el grafeno utilizado se obtiene de acuerdo con este método a partir de CC por tratamiento con calor del óxido de grafito exfoliado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido de un segundo tratamiento a una temperatura de $2000 \text{ }^\circ\text{C}$, y se denomina adicionalmente en esta invención como CC-GO2000 en lo sucesivo para el presente documento. En una realización preferida, el grafeno usado se obtiene de acuerdo con este método a partir de CC por tratamiento con calor del óxido de grafito exfoliado a $700 \text{ }^\circ\text{C}$, seguido de un segundo tratamiento a una temperatura de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ y se denomina adicionalmente en la presente invención como CC-GO1000.

El composite de electrodo de la invención comprende grafeno en una cantidad desde 4 % en peso hasta 8 % en peso, preferentemente un 5 % en peso respecto al peso total del composite de electrodo.

5 El negro de carbono usado en la presente invención puede obtenerse a partir de diversas fuentes comerciales. En una realización particular, el negro de carbono es Super P™, disponible, por ejemplo, en TIMREX.

El material de composite de electrodo de la invención comprende negro de carbono en una cantidad desde 4 % en peso hasta 8 % en peso, preferentemente un 5 % en peso respecto al peso total del material de composite de electrodo.

10 El composite de electrodo de la invención comprende un aglutinante para mejorar las propiedades mecánicas del material de composite.

15 El composite de electrodo de la invención comprende un aglutinante en una cantidad desde 4 % en peso hasta 18 % en peso, preferentemente desde 6 % en peso hasta 16 % en peso, más preferentemente desde 8 % en peso hasta 14 % en peso, aún más preferentemente desde 10 % en peso hasta 13 % en peso y, lo más preferentemente, un 12 % en peso respecto al peso total del material de composite de electrodo.

20 El aglutinante puede ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en polímeros fluorados, tales como poli(vinildifluoroetileno) (PVDF), poli(vinildifluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poliimididas, y aglutinantes solubles en agua tales como óxido de poli(etileno), alcohol polivinílico (PVA), celulosa, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona (PVP), polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR), y fluorocaucho, y copolímeros y mezclas de los mismos. En una realización particularmente preferida se usa PVDF.

25 De acuerdo con una realización de la invención, el óxido de metal de transición de litio tiene una estructura de espinela. Para el composite de electrodo de la invención, en una realización particular, el óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela presenta la siguiente fórmula (I),



en la que $0,9 \leq x \leq 1,15$, $0 \leq y \leq 0,2$, $0 \leq z \leq 0,15$, y $0 \leq n \leq 1$;

35 M1 y M2 representan uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), cobalto (Co), hierro (Fe), cobre (Cu), cinc (Zn), aluminio (Al), silicio (Si), galio (Ga), zirconio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), wolframio (W), bario (Ba), calcio (Ca), estroncio (Sr), lantano (La), cerio (Ce), plata (Ag), tántalo (Ta), hafnio (Hf), rutenio (Ru), bismuto (Bi), antimonio (Sb), estaño (Sn), y arsénico (As); y X representa uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), y yodo (I).

En otra realización particular, el óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela presenta la siguiente fórmula (II),



en la que $0,9 \leq x \leq 1,1$, $0 \leq y \leq 0,3$, $0 \leq z \leq 0,15$, y $0 \leq n \leq 1$;

50 M representa un elemento o más elementos seleccionados del grupo que consiste en titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), cobalto (Co), hierro (Fe), cobre (Cu), cinc (Zn), aluminio (Al), silicio (Si), galio (Ga), zirconio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), wolframio (W), bario (Ba), calcio (Ca), estroncio (Sr), lantano (La), cerio (Ce), plata (Ag), tántalo (Ta), hafnio (Hf), rutenio (Ru), bismuto (Bi), antimonio (Sb), estaño (Sn), y arsénico (As); y X representa uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), y yodo (I).

55 En otra realización particular, el óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela presenta la siguiente fórmula (III),

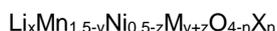


en la que $0,9 \leq x \leq 1,1$, $0 \leq y \leq 0,2$, y $0 \leq n \leq 1$;

65 M representa un elemento o más elementos seleccionados del grupo que consiste en titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), cobalto (Co), hierro (Fe), cobre (Cu), cinc (Zn), aluminio (Al), silicio (Si), galio (Ga), zirconio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), wolframio (W), bario (Ba), calcio (Ca), estroncio (Sr), lantano (La), cerio (Ce), plata (Ag), tántalo (Ta), hafnio (Hf), rutenio (Ru), bismuto (Bi), antimonio (Sb), estaño (Sn), y arsénico (As); y

X representa uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), y yodo (I).

5 En otra realización particular adicional, el óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela presenta la siguiente fórmula (IV):



10 en la que $0 \leq y \leq 0,2$, $0 \leq z \leq 0,3$, y $0 \leq n \leq 1$;

M representa uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), cobalto (Co), hierro (Fe), cobre (Cu), cinc (Zn), aluminio (Al), silicio (Si), galio (Ga), zirconio (Zr), niobio (Nb), molibdeno (Mo), wolframio (W), bario (Ba), calcio (Ca), estroncio (Sr), lantano (La), cerio (Ce), plata (Ag), tántalo (Ta), hafnio (Hf), rutenio (Ru), bismuto (Bi), antimonio (Sb), estaño (Sn), y arsénico (As); y

15 X representa uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), y yodo (I).

De acuerdo con otra realización, el óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela presenta la siguiente fórmula (V):



20 en la que $0 \leq y \leq 0,5$, y $0 \leq n \leq 1$; y

X representa uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo (I).

De acuerdo con una realización preferida, el óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela se selecciona del grupo de fórmula (I) $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_{4-n}\text{X}_n$ con $0,9 \leq x \leq 1,15$, $0 \leq y \leq 0,2$, $0 \leq z \leq 0,15$ y $0 \leq n \leq 1$;

30 más preferentemente con $0,95 \leq x \leq 1,12$, $0 \leq y \leq 0,15$, $0 \leq z \leq 0,1$ y $0 \leq n \leq 0,5$;

aún más preferentemente con $1 \leq x \leq 1,10$, $0 \leq y \leq 0,07$, $0 \leq z \leq 0,05$ y $0 \leq n \leq 0,2$;

y lo más preferentemente $\text{Li}_{1,08}\text{Mn}_{1,92}\text{O}_4$, denominado también en lo sucesivo en el presente documento LMO.

De acuerdo con otra realización preferida, el óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela se selecciona del grupo de fórmula (II) $\text{Li}_x\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5-y}\text{M}_y\text{O}_{4-n}\text{X}_n$ con $0 \leq y \leq 0,2$, y $0 \leq n \leq 1$;

35 más preferentemente con $0,97 \leq x \leq 1,07$, $0 \leq y \leq 0,15$, y $0 \leq n \leq 0,5$;

aún más preferentemente con $1 \leq x \leq 1,03$, $0 \leq y \leq 0,1$, y $0 \leq n \leq 0,2$;

y lo más preferentemente $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, denominado también en lo sucesivo en el presente documento LNMO.

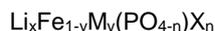
De acuerdo con otra realización preferida adicional, el óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela se selecciona del grupo de fórmula (III) $\text{Li}_x\text{Mn}_{1,5-y}\text{Ni}_{0,5-y}\text{M}_2\text{O}_{4-n}\text{X}_n$ con $0 \leq y \leq 0,2$, y $0 \leq n \leq 1$;

40 más preferentemente con $0,97 \leq x \leq 1,07$, $0 \leq y \leq 0,1$, y $0 \leq n \leq 0,5$;

aún más preferentemente con $1 \leq x \leq 1,03$, $0 \leq y \leq 0,07$, y $0 \leq n \leq 0,2$;

y lo más preferentemente $\text{LiCr}_{0,1}\text{Ni}_{0,45}\text{Mn}_{1,45}\text{O}_4$, denominado también en lo sucesivo en el presente documento LCrNMO.

45 En otra realización de la invención, el compuesto de metal de transición de litio tiene una estructura de olivina. De acuerdo con una realización de la invención, el compuesto de metal de transición de litio revestido y no revestido presenta la siguiente fórmula (VI):



50 en la que $0 \leq y \leq 0,5$, y $0 \leq n \leq 1$;

M representa uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en titanio (Ti), aluminio (Al), níquel (Ni), cobalto (Co), niobio (Nb) y magnesio (Mg); y

55 X representa uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), y yodo (I), azufre (S) y nitrógeno (N).

60 En otra realización, el composite de electrodo de la invención presenta un espesor desde 100 μm hasta 210 μm , y aún más preferentemente desde 120 μm hasta 180 μm (14-20 mg/cm^2 de carga de masa activa). Los composites de electrodo de la invención pueden alcanzar un alto espesor con una alta carga de masa activa sin mostrar imperfecciones, tales como fracturas, ni desprendimientos del colector de corriente y, por lo tanto, son especialmente apropiados para aplicaciones en almacenamiento eléctrico, proporcionando altas capacidades y energías gravimétricas.

De acuerdo con una realización preferida, el composite de electrodo de la invención comprende un 78 % en peso de LNMO, un 5 % en peso de grafeno, un 5 % en peso de negro de carbono y un 12 % en peso de PVDF. De acuerdo con los resultados mostrados a continuación en las Tablas 1 y 2, este composite de electrodo se caracteriza por un alto espesor, alta carga de masa activa, alto voltaje (mayor de 4,6 V) y alta capacidad específica y alta energía específica.

Los intervalos y valores particulares, preferidos, más preferidos, aún más preferidos y los más preferidos mencionados anteriormente deben considerarse como desvelados en el presente documento para todas sus posibles combinaciones.

En la presente solicitud, se ha usado la siguiente terminología para definir los materiales composites de electrodo de la invención: en primer lugar, el óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela se indica en una forma abreviada como LNMO para $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$, después el tipo de grafeno usado se indica en la forma abreviada, como por ejemplo, XG300 o XG750 para nanoplatelets XG Science, o CC-GO1000 o CC-GO2000 para el grafeno obtenido a partir de coque CC, como se ha explicado anteriormente.

En la Figura 1, se muestra la carga de masa activa (mg/cm^2) del composite de electrodo frente al espesor (μm) del electrodo de composite de cuatro composites de electrodo diferentes. Uno de los composites de electrodo está de acuerdo con el estado de la técnica, para fines comparativos, y los otros tres están de acuerdo con la presente invención. Los cuatro comprenden un 78 % en peso de LNMO y un 12 % en peso de PVDF, la misma cantidad total de material conductor, un 10 % en peso, y difieren únicamente en el tipo de aditivo conductor. De esta manera, la formulación (1) tiene un 10 % en peso de CB; la formulación (2) tiene un 5 % en peso de CB y un 5 % en peso de CC-GO1000; la formulación (3) tiene un 5 % en peso de CB y un 5 % en peso de CC-GO2000; y la formulación (4) tiene un 5 % en peso de CB y un 5 % en peso de XG300. Se observó que los composites de electrodo con CB como único aditivo conductor no podían fabricarse con espesores mayores de aproximadamente 80 μm , sin fracturas evidentes, y otros defectos en los mismos, que les hacían inútiles para preparar electrodos de alta energía, e incluso las configuraciones más espesas presentaron una calidad inferior. Sin embargo, con la misma cantidad de una combinación de grafeno y CB de acuerdo con la invención, era posible fabricar composites de electrodo completamente homogéneos, sin ningún grumo visible ni microfracturas, de alto espesor y alta carga de masa activa. Para cada una de las formulaciones (2), (3) y (4), se prepararon entre 10 y 20 composites de electrodo de diferentes espesores con resultados similares, demostrando la repetitividad de su preparación.

Los datos electroquímicos de los cuatro composites de electrodo mostrados en la Figura 1 se recopilan en las Tablas 1 y 2 a continuación. Debe observarse que, mientras que la capacidad y la energía en la Tabla 1 se refieren al área superficial del electrodo, los datos electroquímicos en la Tabla 2 se han normalizado, para fines comparativos, respecto a la masa total del composite de electrodo más el colector de corriente de aluminio.

Los datos recopilados en estas Tablas 1 y 2 se midieron a una corriente moderada de 0,2C (30 mA/g) para determinar los valores nominales de los parámetros electroquímicos y a una corriente mayor de 1C (147 mA/g) para obtener información respecto a la respuesta a la potencia de los composites de electrodo de la invención.

La comparación entre los cuatro composites de electrodo muestra que su carga de masa activa respectiva aumentaba significativamente de aproximadamente 7,4 mg/cm^2 para el composite de electrodo con solo CB como aditivo conductor, a aproximadamente el doble (13,4, 14,8, 16,2) para las formulaciones (2), (3) y (4) con negro de carbono y tipos diferentes de grafeno. Como ya se ha mencionado, la presente invención consigue composites de electrodo espesos, incluyendo grafeno, con el mismo porcentaje de aditivo conductor, 10 % en peso, sin aparición de fracturas o agregados, y que muestran buena adhesión al colector de corriente de aluminio.

La comparación de los datos de capacidad específica (mAh/cm^2 y $\text{mAh}/\text{g-total}$) y energía específica (mWh/cm^2 y $\text{Wh}/\text{kg-total}$) mostrados en la Tabla 1 y 2 demuestra el rendimiento electroquímico mejorado de los composites de electrodo de la invención en términos de mayor capacidad y energía por unidad de área (mAh/cm^2 y mWh/cm^2 , respectivamente) y mayor capacidad y energía específica ($\text{mAh}/\text{g-total}$ y $\text{Wh}/\text{kg-total}$, respectivamente), lo que supone una ventaja importante y competitiva.

Tabla 1 Comparación de rendimientos electroquímicos (referidos al área superficial del electrodo) de cátodos de LNMO

Grateno	Formulación de electrodo (% en peso) ^{***} AM:MGr:CB:PVDF	Masa activa (mg/cm ²)	Espesor* (µm)	0,2 C			1C		
				Capacidad (mAh/cm ²)	E _{medio} (V)	Energía (mWh/cm ²)	Capacidad (mAh/cm ²)	E _{medio} (V)	Energía (mWh/cm ²)
-	78:0:10:12	7,5	73	0,84	4,65	3,93	0,75	4,50	3,38
CG1000	78:5:5:12	15,1	197	1,70	4,64	7,90	1,38	4,48	6,19
CG2000	78:5:5:12	14,8	168	1,75	4,64	8,11	1,39	4,44	6,17
XG300	78:5:5:12	16,2	138	1,73	4,60	7,96	1,19	4,30	5,12

*El espesor corresponde únicamente al espesor del composite de electrodo sin el espesor del colector de corriente de aluminio de 14 µm.

***(AM = material activo, MGr = materiales grafénicos, CB = negro de carbono y PVDF = fluoruro de polivinilideno).

Tabla 2: Comparación de rendimientos electroquímicos (normalizados para la masa total del composite de electrodo más el colector de corriente) de los cátodos de LNMO

Grateno	Formulación de electrodo (% en peso) ^{***} AM:MGr:CB:PVDF	Masa activa (mg/cm ²)	Espesor* (µm)	0,2 C			1C		
				Capacidad (mAh/g _{Total})	E _{medio} (V)	Energía (Wh/kg _{Total})	Capacidad (mAh/g _{Total})	E _{medio} (V)	Energía (Wh/kg _{Total})
-	78:0:10:12	7,4	73	61,6	4,65	287	54,8	4,50	247
CG1000	78:5:5:12	15,1	197	72,4	4,64	336	58,7	4,48	263
CG2000	78:5:5:12	14,8	168	75,3	4,64	349	59,7	4,44	265
XG300	78:5:5:12	16,2	138	69,2	4,60	318	47,7	4,30	205

*El espesor corresponde únicamente al espesor del composite de electrodo sin el espesor del colector de corriente de aluminio de 14 µm.

**Los valores de capacidad y energía están normalizados para la masa total = composite de electrodo + colector de corriente

***(AM = material activo, MGr = materiales grafénicos, CB = negro de carbono y PVDF = fluoruro de polivinilideno).

Los resultados indican también que los composites de electrodo de la invención son capaces de trabajar a altos voltajes medios, mayores de 3 V, preferentemente mayores de 3,5 V, más preferentemente mayores de 4 V, aún más preferentemente mayores de 4,3 V, y todavía más preferentemente mayores de 4,6 V.

5 En la Figura 2, se ha representado el voltaje de la celda (V) frente a la capacidad por unidad de área (mAh/cm^2) de cuatro composites de electrodo diferentes, mostrando sus curvas de carga/descarga, que se registraron a una corriente moderada (0,2C). Los composites de electrodo, como en la Figura 1, se fabricaron con un 78 % en peso de LNMO y un 12 % en peso de PVDF, y en la formulación (1) un 10 % en peso de CB con $7,4 \text{ mg}/\text{cm}^2$ de material activo; en la formulación (2) un 5 % en peso de grafeno CC-GO1000 y un 5 % en peso de CB con $15,1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ de material activo; en la formulación (3) un 5 % de grafeno CC-GO2000 y un 5 % en peso de CB con $14,8 \text{ mg}/\text{cm}^2$ de material activo; y en la formulación (4) un 5 % en peso de grafeno XG300 y un 5 % en peso de CB con $16,2 \text{ mg}/\text{cm}^2$ de material activo. Estas curvas demuestran también los rendimientos electroquímicos mejorados de los composites de electrodo de la invención con grafeno y negro de carbono en comparación con composites de electrodo del estado de la técnica, debido a su mayor espesor, mayor carga de material activo y, en consecuencia, mayor capacidad y energía específica (mAh/g -total y Wh/kg -total) y mayor capacidad y energía por unidad de área (mAh/cm^2 y mWh/cm^2).

Se reprodujeron los mismos experimentos usando materiales activos basados en espinela y olivina adicionales. Los resultados se muestran en las Figuras 5, 6 y 8, 9, y las Tablas 3-6, como se discute adicionalmente a continuación.

20 En caso de las espinelas adicionales, se demostró adicionalmente que la aplicabilidad general de la presente invención reproducía los ensayos con LiMn_2O_4 (LMO) en lugar de LNMO. En la Figura 5, se muestra la carga de masa activa (mg/cm^2) del composite de electrodo frente al espesor del electrodo de composite (μm) de tres composites de electrodo diferentes. Uno de los composites de electrodo es de acuerdo con el estado de la técnica para fines comparativos y los otros dos son de acuerdo con la presente invención. Los tres comprenden un 78 % en peso de LMO y un 12 % en peso de PVDF, la misma cantidad total de material conductor, un 10 % en peso, y difieren únicamente en el tipo de aditivo conductor. De esta manera, (5) tiene un 10 % en peso de CB; (6) tiene un 5 % en peso de CB y un 5 % en peso de CC-GO2000; y (7) tiene un 5 % en peso de CB y un 5 % en peso de XG300. Como en el caso de LNMO, se observó que los composites de electrodo con CB como único aditivo conductor no podían fabricarse con espesores mayores de aproximadamente $80 \mu\text{m}$, sin fracturas evidentes, y otros defectos en los mismos, que les hacían inútiles para preparar electrodos de alta energía. Sin embargo, con la misma cantidad de una combinación de grafeno y CB de acuerdo con la invención, era posible fabricar composites de electrodo, sin ningún grumo visible ni microfracturas, de buena adherencia al colector de corriente, de alto espesor y de alta carga de masa activa.

35 Los datos electroquímicos de los tres composites de electrodo mostrados en la Figura 5 se recopilan en las Tablas 3 y 4 a continuación. Debe observarse que, mientras que la capacidad y la energía en la Tabla 3 se refieren al área superficial del electrodo, los datos electroquímicos en la Tabla 4 se han normalizado, para fines comparativos, respecto a la masa total del composite de electrodo más el colector de corriente de aluminio.

40 Los datos recopilados en estas Tablas 3 y 4 se midieron a una corriente moderada de 0,2C (30 mA/g) para determinar los valores nominales de los parámetros electroquímicos y a una corriente mayor de 1C (148 mA/g) para obtener información respecto a la respuesta a la potencia de los composites de electrodo de la invención.

45 La comparación entre los tres composites de electrodo muestra que su carga de masa activa respectiva aumentaba significativamente de aproximadamente $9,5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ para el composite de electrodo con solo CB como aditivo conductor (formulación (5)), a aproximadamente el doble (18,9 y 18,0) para las formulaciones (6) y (7) con negro de carbono y tipos diferentes de grafeno. Como ya se ha mencionado, la presente invención consigue composites de electrodo espesos, incluyendo grafeno, con el mismo porcentaje de aditivo conductor, 10 % en peso, sin aparición de fracturas o agregados, y con buena adherencia al colector de corriente. De este modo, se obtuvieron resultados similares para LMO.

50 La comparación de los datos mostrados en la Tabla 3 y 4 de capacidad específica (mAh/cm^2 y mAh/g -total) y energía específica (mWh/cm^2 y Wh/kg -total) demuestra de nuevo el rendimiento electroquímico mejorado de los composites de electrodo de la invención en términos de mayor capacidad y energía por unidad de área (mAh/cm^2 y mWh/cm^2 , respectivamente) y mayor capacidad y energía específica (mAh/g -total y Wh/kg -total, respectivamente), lo que supone una ventaja importante y competitiva.

55 En la Figura 6, se ha representado el voltaje de la celda (V) frente a la capacidad por unidad de área (mAh/cm^2) de tres composites de electrodo diferentes, mostrando sus curvas de carga/descarga, que se registraron a una corriente moderada (0,2C). Los composites de electrodo, como en la Figura 5, se fabricaron con un 78 % en peso de LMO y un 12 % en peso de PVDF, la misma cantidad total de material conductor, un 10 % en peso, y difieren únicamente en el tipo de aditivo conductor. De esta manera, la formulación (5) tiene un 10 % en peso de CB con $9,5 \text{ mg}/\text{cm}^2$; la formulación (6) tiene un 5 % en peso de CB y un 5 % en peso de CC-GO2000 con $18,9 \text{ mg}/\text{cm}^2$; y la formulación (7) tiene un 5 % en peso de CB y un 5 % en peso de XG300 con $18,0 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Estas curvas demuestran también los rendimientos electroquímicos mejorados de los composites de electrodo de la invención con grafeno y negro de carbono en comparación con composites de electrodo del estado de la técnica, debido a su mayor espesor, mayor carga de masa activa y, en consecuencia, mayor capacidad y energía específica (mAh/g -total y Wh/kg -total) y mayor capacidad y energía por unidad de área (mAh/cm^2 y mWh/cm^2).

65

Tabla 3 Comparación de rendimientos electroquímicos (referidos al área superficial del electrodo) de cátodos de LMO

Grateno	Formulación de electrodo (% en peso) ^{***} AM:MGr:CB:PVDF	Masa activa (mg/cm ²)	Espesor* (µm)	0,2 C			1C		
				Capacidad (mAh/cm ²)	E _{medio} (V)	Energía (mWh/cm ²)	Capacidad (mAh/cm ²)	E _{medio} (V)	Energía (mWh/cm ²)
-	78:0:10:12	9,5	99	1,08	4,01	4,31	0,95	3,84	3,65
CC GO2000	78:5:5:12	18,9	171	2,17	4,01	8,70	1,93	3,86	7,46
XG300	78:5:5:12	18,0	167	2,04	4,00	8,12	1,84	3,77	6,94

*El espesor corresponde únicamente al espesor del composite de electrodo sin el espesor del colector de corriente de aluminio de 14 µm.

***(AM = material activo, MGr = materiales grafénicos, CB = negro de carbono y PVDF = fluoruro de polivinilideno).

Tabla 4: Comparación de rendimientos electroquímicos (normalizados para la masa total del composite de electrodo más el colector de corriente) de los cátodos de LMO

Grateno	Formulación de electrodo (% en peso) ^{***} AM:MGr:CB:PVDF	Masa activa (mg/cm ²)	Espesor* (µm)	0,2 C			1C		
				Capacidad (mAh/g _{total})	E _{medio} (V)	Energía (Wh/kg _{total})	Capacidad (mAh/g _{total})	E _{medio} (V)	Energía (Wh/kg _{total})
-	78:0:10:12	9,5	99	65,3	4,01	262	57,6	3,84	222
GO2000	78:5:5:12	18,9	171	75,9	4,01	305	67,8	3,86	261
XG300	78:5:5:12	18,0	167	74,9	4,00	299	67,6	3,77	255

*El espesor corresponde únicamente al espesor del composite de electrodo sin el espesor del colector de corriente de aluminio de 14 µm.

**Los valores de capacidad y energía están normalizados para la masa total = composite de electrodo + colector de corriente

***(AM = material activo, MGr = materiales grafénicos, CB = negro de carbono y PVDF = fluoruro de polivinilideno).

Por lo tanto, de acuerdo con una realización de la invención, el composite de electrodo de la invención comprende un óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela con una carga de masa activa de entre 8 y 40 mg/cm², preferentemente de entre 9 y 30 mg/cm², más preferentemente de entre 10 y 25 mg/cm². De acuerdo con una realización de la invención, la energía normalizada para la masa total del composite de electrodo que comprende un óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela más los aditivos y más la masa del colector de corriente (normalmente fabricado de aluminio) está por encima de 290 Wh/kg_{Total} a una velocidad de 0,2C, en la que kg_{Total} es la masa del composite de electrodo más el colector de corriente de aluminio. Preferentemente, tal energía normalizada está por encima de 300 Wh/kg_{Total} a una velocidad de 0,2C. De acuerdo con otra realización, dicha energía normalizada está comprendida entre 290 y 500 Wh/kg_{Total} a una velocidad de 0,2C, preferentemente, entre 290 y 400 Wh/kg_{Total} a una velocidad de 0,2C. De acuerdo con una realización de la invención, las capacidades por unidad de área de los composites de electrodo de la invención que comprenden un óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura espinela son de al menos 1 mAh/cm² a una velocidad de 0,2C, preferentemente de entre 1,2 y 2,5 mAh/cm² a una velocidad de 0,2C, más preferentemente de entre 1,5 y 2,5 mAh/cm² a una velocidad de 0,2C, cuando se miden como se describe más adelante en el aparato "Medidas electroquímicas".

Se demostró adicionalmente la aplicabilidad general mediante el uso de una olivina como material activo. En la Figura 8, se muestra la carga de masa activa (mg/cm²) del composite de electrodo frente al espesor del electrodo de composite (μm) de tres composites de electrodo diferentes. Uno de los composites de electrodo es de acuerdo con el estado de la técnica para fines comparativos y los otros dos de acuerdo a la presente invención. Los tres comprenden un 78 % en peso de LiFePO₄ (LFP) y un 12 % en peso de PVDF, la misma cantidad total de material conductor, un 10 % en peso, y difieren únicamente en el tipo de aditivo conductor. De esta manera, la formulación (8) tiene un 10 % en peso de CB con 7,7 mg/cm²; la formulación (9) tiene un 5 % en peso de CB y un 5 % en peso de CC-GO2000 con 11,7 mg/cm²; y la formulación (10) tiene un 5 % en peso de CB y un 5 % en peso de XG300 con 11,7 mg/cm². Como en el caso de LNMO y LNMO, se observó que los composites de electrodo con CB como único aditivo conductor no podían fabricarse con espesores mayores de aproximadamente 80 μm, sin fracturas evidentes, y otros defectos en los mismos, que les hacían inútiles para preparar electrodos de alta energía. Sin embargo, con la misma cantidad de una combinación de grafeno y CB de acuerdo con la invención, era posible fabricar composites de electrodo completamente homogéneos, sin ningún grumo visible ni microfracturas, con buena adherencia al colector de corriente, alto espesor y alta carga de masa activa.

Los datos electroquímicos de los tres composites de electrodo mostrados en la Figura 8 se recopilan en las Tablas 5 y 6 a continuación. Debe observarse de nuevo que, mientras que la capacidad y la energía en la Tabla 5 se refieren al área superficial del electrodo, los datos electroquímicos en la Tabla 6 se han normalizado, para fines comparativos, respecto a la masa total del composite de electrodo más el colector de corriente de aluminio.

Los datos recopilados en estas Tablas 5 y 6 se midieron a la corriente moderada de 0,2C (30 mA/g) para determinar los valores nominales de los parámetros electroquímicos y a la corriente mayor de 1C (170 mA/g) para obtener información respecto a la respuesta a la potencia de los composites de electrodo de la invención.

La comparación entre los tres composites de electrodo muestra que su carga de masa activa respectiva aumentaba significativamente una vez más de aproximadamente 7,7 mg/cm² para el composite de electrodo con solo CB como aditivo conductor (formulación (8)), a 11,7 para las formulaciones (9) y (10) con negro de carbono y tipos diferentes de grafeno. Por lo tanto, de acuerdo con una realización de la invención, el composite de electrodo de la invención comprende un compuesto de metal de transición de litio que tiene una estructura de olivina con una carga de masa activa de entre 6 y 35 mg/cm², preferentemente de entre 6 y 20 mg/cm², más preferentemente de entre 7 y 20 mg/cm². Como ya se ha mencionado, la presente invención consigue composites de electrodo espesos, incluyendo grafeno, con el mismo porcentaje de aditivo conductor, 10 % en peso, sin la aparición de fracturas o agregados. Por lo tanto, se obtuvieron resultados similares para LFP.

La comparación de los datos mostrados en la Tabla 5 y 6 de capacidad específica (mAh/cm² y mAh/g-total) y energía específica (mWh/cm² y Wh/kg-total) demuestra de nuevo el rendimiento electroquímico mejorado de los composites de electrodo de la invención en términos de mayor capacidad y energía por unidad de área (mAh/cm² y mWh/cm², respectivamente) y mayor capacidad y energía específica (mAh/g-total y Wh/kg-total, respectivamente), lo que supone una ventaja importante y competitiva. De acuerdo con una realización de la invención, la energía normalizada para la masa total del composite de electrodo que comprende un compuesto de metal de transición de litio que tiene una estructura de olivina más los aditivos, y más la masa del colector de corriente (normalmente fabricado de aluminio) está por encima de 250 Wh/kg_{Total} a una velocidad de 0,2C, en la que kg_{Total} es la masa del composite de electrodo más el colector de corriente de aluminio. Preferentemente, tal energía normalizada está por encima de 260 Wh/kg_{Total} a una velocidad de 0,2C. De acuerdo con otra realización, dicha energía normalizada está comprendida entre 250 y 500 Wh/kg_{Total} a una velocidad de 0,2C, preferentemente, entre 290 y 350 Wh/kg_{Total} a una velocidad de 0,2C.

En la Figura 9, se ha representado el voltaje de la celda (V) frente a la capacidad por unidad de área (mAh/cm²) de tres composites de electrodo diferentes, mostrando sus curvas de carga/descarga, que se registraron a una corriente moderada (0,2C). Los composites de electrodo, como en la Figura 8, se fabricaron con un 78 % en peso de LFP y un 12 % en peso de PVDF, la misma cantidad total de material conductor, un 10 % en peso, y difieren únicamente en el tipo de aditivo conductor. De esta manera, (8) tiene un 10 % en peso de CB; (9) tiene un 5 % en peso de CB y un 5 % en peso de CC-GO2000; y (10) tiene un 5 % en peso de CB y un 5 % en peso de XG300. Estas curvas

demuestran también los rendimientos electroquímicos mejorados de los composites de electrodo de la invención con grafeno y negro de carbono en comparación con composites de electrodo del estado de la técnica, debido a su mayor espesor, mayor carga de masa activa y, en consecuencia, mayor capacidad y energía específica (mAh/g-total y Wh/kg-total) y mayor capacidad y energía por unidad de área (mAh/cm² y mWh/cm²).

5

Tabla 5 Comparación de rendimientos electroquímicos (referidos al área superficial del electrodo) de cátodos de LFP

Grafito	Formulación de electrodo (% en peso) ^{***} AM:MGr:CB:PVDF	Masa activa (mg/cm ²)	Espesor* (µm)	0,2 C			1C		
				Capacidad (mAh/cm ²)	E _{medio} (V)	Energía (mWh/cm ²)	Capacidad (mAh/cm ²)	E _{medio} (V)	Energía (mWh/cm ²)
-	78:0:10:12	7,7	110	1,05	3,34	3,44	0,89	3,25	2,66
GO2000 C-	78:5:5:12	11,7	157	1,62	3,22	5,10	1,33	2,92	3,14
XG300	78:5:5:12	11,7	149	1,64	3,30	5,27	1,38	3,11	3,75

*. El espesor corresponde únicamente al espesor del composite de electrodo sin el espesor del colector de corriente de aluminio de 14 µm.

***(AM = material activo, MGr = materiales gráficos, CB = negro de carbono y PVDF = fluoruro de polivinilideno).

Tabla 6: Comparación de rendimientos electroquímicos (normalizados para la masa total del composite de electrodo más el colector de corriente) de los cátodos de LFP

Grateno	Formulación de electrodo (% en peso) ^{***} AM:MGr:CB:PVDF	Masa activa (mg/cm ²)	Espesor* (µm)	0,2 C			1C		
				Capacidad (mAh/g _{Total})	E _{medio} (V)	Energía (Wh/kg _{Total})	Capacidad (mAh/g _{Total})	E _{medio} (V)	Energía (Wh/kg _{Total})
-	78:0:10:12	7,7	110	74,4	3,34	243	63,1	3,25	188
CG GO2000	78:5:5:12	11,7	157	83,8	3,22	264	68,8	2,92	163
XG300	78:5:5:12	11,7	149	85,4	3,30	275	71,7	3,11	195

*: El espesor corresponde únicamente al espesor del composite de electrodo sin el espesor del colector de corriente de aluminio de 14 µm.

**Los valores de capacidad y energía están normalizados para la masa total = composite de electrodo + colector de corriente

***(AM = material activo, MGr = materiales grafénicos, CB = negro de carbono y PVDF = fluoruro de polivinilideno).

Que los composites de electrodo de la invención pueden usarse como cátodo en una batería de ion litio recargable puede verse adicionalmente a partir de los datos mostrados en la Figura 3, donde se representa la evolución de la capacidad por unidad de área (mAh/cm^2) frente al número de ciclos de carga/descarga realizados y también se compara con un composite de electrodo del estado de la técnica. En este caso particular, mostrado en la Figura 3, se realizaron 50 ciclos a una velocidad de 1C. El análisis de estos datos demuestra que dos composites de electrodo diferentes, uno de acuerdo con el estado de la técnica con un 10 % peso de negro de carbono (CB) y uno de acuerdo con la presente invención (composite (3)) que contiene un 5 % en peso de negro de carbono (CB) y un 5 % en peso de grafeno CC-GO2000, muestran ambos alta ciclabilidad. De hecho, sus capacidades por unidad de área respectivas no disminuyen sustancialmente después de 50 ciclos. De nuevo, puede verse que la capacidad por unidad de área del composite de electrodo de la presente invención es mayor que aquella de acuerdo con el estado de la técnica. Estos resultados muestran claramente que el material composite de electrodo de la invención puede usarse para cátodos de batería ion litio, puesto que su capacidad permanece casi constante con el paso de los ciclos.

Se reprodujeron los mismos experimentos usando materiales activos basados en espinela y olivina adicionales. Los resultados se muestran en las Figuras 7 y 10, como se discute adicionalmente a continuación.

La aplicabilidad general de los composites de electrodo de la invención como cátodos en una batería de ion litio recargable puede verse adicionalmente a partir de los datos mostrados en la Figura 7, donde se representa la evolución de la capacidad por unidad de área (mAh/cm^2) para LMO frente al número de ciclos de carga/descarga realizados y también se compara con un composite de electrodo del estado de la técnica. En este caso particular, mostrado en la Figura 7, se realizaron 50 ciclos a una velocidad de 1C. El análisis de estos datos demuestra que dos composites de electrodo diferentes, uno de acuerdo con el estado de la técnica (composite (5)) con un 10 % peso de negro de carbono (CB) y uno de acuerdo con la presente invención (composite (6)) que contiene un 5 % en peso de negro de carbono (CB) y un 5 % en peso de grafeno CC-GO2000, muestran ambos alta ciclabilidad. De hecho, sus capacidades por unidad de área respectivas no disminuyen sustancialmente después de 50 ciclos. De nuevo, puede verse que la capacidad por unidad de área del composite de electrodo de la presente invención es mayor que aquella de acuerdo con el estado de la técnica. Estos resultados muestran claramente que el material composite de electrodo de LMO de la invención puede usarse para cátodos de batería ion litio, puesto que su capacidad permanece casi constante con el paso de los ciclos.

En caso de las olivinas adicionales, la aplicabilidad general de los composites de electrodo de la invención como cátodos en una batería de ion litio recargable puede verse adicionalmente a partir de los datos mostrados en la Figura 10, donde se representa la evolución de la capacidad por unidad de área (mAh/cm^2) para LFP frente al número de ciclos de carga/descarga realizados y también se compara con un composite de electrodo del estado de la técnica. En este caso particular, mostrado en la Figura 10, se realizaron 50 ciclos a una velocidad de 1C. El análisis de estos datos demuestra que dos composites de electrodo diferentes, uno de acuerdo con el estado de la técnica (composite (8)) con un 10 % peso de negro de carbono (CB) y uno de acuerdo con la presente invención (composite (9)) que contiene un 5 % en peso de negro de carbono (CB) y un 5 % en peso de grafeno CC-GO2000, muestran ambos alta ciclabilidad. De hecho, sus capacidades por unidad de área respectivas no disminuyen sustancialmente después de 50 ciclos. De nuevo, puede verse que la capacidad por unidad de área del composite de electrodo de la presente invención es mayor que aquella de acuerdo con el estado de la técnica. Estos resultados muestran claramente que el material composite de electrodo de LFP de la invención puede usarse para cátodos de batería ion litio, puesto que su capacidad permanece casi constante con el paso de los ciclos.

Los presentes inventores han demostrado también que, cuando se fabrican composites de electrodo que comprenden únicamente grafeno en cantidades similares, su rendimiento electroquímico tampoco es satisfactorio. Se prepararon y estudiaron composites de electrodo que comprenden LNMO y grafeno como el único aditivo conductor. Para este estudio, se usaron diferentes grafenos (nanoplatelets XG300 y XG750 disponibles en el mercado de XG Science) en diferentes proporciones (10 % en peso y 15 % en peso). En particular, se prepararon los siguientes tres composites de electrodo con LNMO y grafeno: (11) un 15 % en peso de XG300; (12) un 15 % en peso de XG750 y (13) un 10 % en peso de XG300. Las celdas de litio se ensamblaron para este estudio como se explica en los Ejemplos, con cátodos que comprenden estos composites de electrodo depositados sobre un colector de corriente de aluminio. Las celdas se sometieron a un ciclo a una corriente moderada de 0,2C (30 mA/g).

En la Figura 4 se representa el voltaje de celda (V) frente a la capacidad de descarga (mAh/g) y se muestran las curvas de carga/descarga obtenidas registradas durante los ciclos. A partir de la Figura 4 puede verse que la respuesta electroquímica depende considerablemente de la formulación de los composites de electrodo. A pesar del uso de una corriente moderada (0,2C), los cátodos con composites de electrodo (12) y (13) prácticamente no tienen capacidad de descarga, y el cátodo con (11) muestra cómo su capacidad de descarga es mejor, pero rápidamente disminuye en aproximadamente un 15 % después de solo 5 ciclos. Por tanto, puede concluirse que el uso de grafeno como el único aditivo conductor no permite la fabricación de cátodos con un rendimiento electroquímico satisfactorio.

A partir de las curvas representadas en la Figura 4 se han obtenido los parámetros electroquímicos mostrados en la siguiente Tabla 7.

Tabla 7: Prestaciones electroquímicas (normalizados a la masa de material activo) de cátodos de LNMO con varios grafenos como único aditivo conductor.

	LNMO-XG300-10	LNMO-XG300-15	LNMO-XG750-15
Grafeno (% en peso)	10	15	15
Capacidad a C/5 (mAh/g)	1,1	102	12,4
Voltaje Medio (V)	~4,1	4,53	4,3
Energía específica (Wh/kg)	4,5	461	53,3

5 El análisis de estos datos revela que solo la celda ensamblada con el cátodo (11) que comprende la espinela LNMO y un 15 % en peso de grafeno XG300 tiene una capacidad aceptable de 102 mAh/g y una energía de 461 Wh/kg, aunque como ya se ha mencionado, su ciclabilidad no satisface los requisitos de una celda de ion litio recargable.

10 La presente invención se refiere también a un cátodo que comprende un colector de corriente y, dispuesto sobre el colector de corriente, el composite de electrodo de la invención. El colector de corriente para el cátodo de la invención está fabricado de materiales convencionales, que no están particularmente limitados, metales tales como Al, Ag, Ni, Sn o Fe, sus aleaciones, o acero inoxidable, entre otros. En una realización particular, el colector de corriente está fabricado de Al. El colector de corriente generalmente es una lámina, una película, una capa con un espesor variable normalmente comprendido entre 3 μm y 500 μm . Como se ha indicado, los inventores han observado que la adherencia entre el colector de corriente y el composite de electrodo es muy buena, incluso para el mayor espesor conseguido.

15 Que los composites de electrodo de la invención pueden usarse como cátodo en una celda de ion litio recargable puede verse a partir de la Figura 2, 3, 6, 7, 9 y 10, como se ha mencionado anteriormente.

20 De esta manera, en un aspecto adicional la invención se refiere a una batería o celda de ion litio (LIB) que comprende el cátodo de la invención. La LIB comprende además un ánodo, un separador y un electrolito empapado en el separador. El ánodo se obtiene a partir de cualquier material activo de ánodo convencional, que no está particularmente limitado.

25 Los ejemplos de materiales activos de ánodo son metal litio, un metal que forma aleación con litio, un compuesto de metal de transición de fórmula general M_aX_b (en la que M = metal de transición, X = O, S, F, P, N) capaz de actuar como un ánodo de conversión, un ánodo compuesto que comprende una matriz carbonosa con uno o más compuestos de metal de transición de fórmula M_aX_b , un material que se usa para dopar o no dopar litio, y un material que posibilita el intercalado y desintercalado reversible de iones litio.

30 Los ejemplos de compuestos de metal de transición M_aX_b son óxido de wolframio, óxido de molibdeno, óxido de titanio, óxido de litio y titanio, nitruro de litio y silicio y nitruro de antimonio. Los ejemplos de materiales que se usan para dopar o no dopar el litio son silicio (Si), SiO_x ($0 < x < 2$), aleación Si-Q (Q puede ser un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un elemento del Grupo 13, un elemento del Grupo 14, un metal de transición, un elemento de tierras raras o una combinación de los mismos, y no puede ser Si), Sn, SnO_2 , y Sn-R (R puede ser un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, un elemento del Grupo 13, un elemento del Grupo 14, un metal de transición, un elemento de tierras raras o una combinación de los mismos, y no puede ser Si), y al menos uno de estos puede usarse en combinación con SiO_2 para su uso como el material activo de ánodo. Los elementos Q o R pueden ser magnesio (Mg), calcio (Ca), estroncio (Sr), bario (Ba), escandio (Sc), itrio (Y), titanio (Ti), zirconio (Zr), hafnio (Hf), vanadio (V), niobio (Nb), tántalo (Ta), cromo (Cr), molibdeno (Mo), wolframio (W), renio (Re), hierro (Fe), plomo (Pb), rutenio (Ru), osmio (Os), rodio (Rh), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), cobre (Cu), plata (Ag), oro (Au), cinc (Zn), cadmio (Cd), boro (B), aluminio (Al), galio (Ga), estaño (Sn), indio (In), titanio (Ti), germanio (Ge), fósforo (P), arsénico (As), antimonio (Sb), bismuto (Bi), azufre (S), selenio (Se), telurio (Te), o una combinación de los mismos.

45 El material que posibilita el intercalado y desintercalado reversible de iones litio puede ser uno cualquiera de los diversos materiales activos carbonosos de ánodo que se usan convencionalmente en una batería de litio. Ejemplos del material que posibilita el intercalado y desintercalado reversible de iones litio son carbono cristalino, carbono amorfo y una mezcla de los mismos. Los ejemplos de carbono cristalino son grafito natural de tipo placa, escama, esfera o fibra, grafito artificial y materiales basados en grafeno; y los ejemplos de carbono amorfo son carbono blando (carbono calcinado a baja temperatura), carbono duro, carburo de brea mesofásico, y coque calcinado.

50 El ánodo puede comprender adicionalmente un aglutinante como se ha desvelado anteriormente para el material composite de electrodo de la invención, y un material conductor tal como negro de carbono, partículas de grafito; grafito natural; grafito artificial; carbono duro; negro de acetileno; negro de Ketjen; fibras de carbono; nanotubos de carbono; grafeno; polvo, fibras o tubos de cobre, níquel, aluminio o plata; o un polímero conductor tal como un derivado de polifenileno o mezclas de los mismos.

55

La LIB de la invención comprende además un separador entre el ánodo y el cátodo que presenta una propiedad de aislamiento electrónico, resistencia mecánica, resistencia química y alta transmitancia de iones. El separador puede ser uno o más separados usados convencionalmente en baterías de litio, generalmente en forma de una película o lámina o similares. Los separadores normalmente se fabrican a partir de polímeros como polipropileno, polietileno, fibra de vidrio, poliéster, politetrafluoroetileno (PTFE), y combinaciones de los mismos, y estos separadores pueden estar en forma de un material textil tejido o no tejido.

La LIB de la invención comprende además un electrolito que presenta una alta conductividad de ion Li, propiedad de aislamiento electrónico y alta estabilidad electroquímica. El electrolito puede ser una solución orgánica de electrolito que comprende una sal de litio en un disolvente orgánico. El disolvente orgánico puede ser uno cualquiera de los diversos disolventes orgánicos usados en la técnica. Los ejemplos de los disolventes orgánicos son propileno carbonato, etileno carbonato, fluoroetileno carbonato, butileno carbonato, dimetil carbonato, dietil carbonato, etil metil carbonato, metil propil carbonato, etilpropil carbonato, metil isopropil carbonato, dipropil carbonato, dibutil carbonato, benzonitrilo, acetonitrilo, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, γ -butirolactona, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxolano, N,N-dimetil formamida, dimetilacetamida, dimetilsulfóxido, dioxano, 1,2-dimetoxietano, sulfolano, dicloroetano, clorobenceno, nitrobenzoceno, dietilenglicol, dimetil éter, y mezclas de los mismos.

La sal de litio puede ser una cualquiera de las diversas sales de litio usadas en la técnica. Los ejemplos de la sal de litio son LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (cada uno de x e y es un número natural), LiCl , LiI y una mezcla de los mismos.

El electrolito puede ser también una de las sales de litio mencionadas anteriormente disuelta en un líquido iónico. Ejemplos de líquido iónico son PYR_{1A} (N-alkil-N-metilpirrolidinio) - TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida o PYR_{1A} -FSI (bis(fluorosulfonil)imida).

La sal de litio puede ser una cualquiera de las diversas sales de litio usadas en la técnica. Los ejemplos de la sal de litio son LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (cada uno de x e y es un número natural), LiCl , LiI , y una mezcla de los mismos.

En una realización particular, la LIB de la invención incluye un cátodo, un ánodo y un separador, que están unidos o plegados y alojados en una carcasa de batería, en la que se inyecta una solución electrolítica orgánica o una solución de electrolito líquido iónico y la estructura resultante se sella con un conjunto de tapa. La carcasa de la batería puede tener una forma cilíndrica, rectangular, de bolsa sellada o de película fina.

En otro aspecto, la invención se refiere a un módulo de batería que puede formarse interponiendo el electrolito de polímero o el electrolito de gel de polímero entre el cátodo y el ánodo. Puede apilarse una pluralidad de módulos de batería en estructuras bicelda, y después impregnarse o no con una solución electrolítica orgánica, y la estructura resultante se aloja en una bolsa y se sella, completando de esta manera la fabricación de un paquete de baterías de litio.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un paquete de baterías que comprende al menos un módulo de batería de la invención. Los módulos de batería pueden apilarse unos encima de otros para formar un paquete de baterías, y el paquete de baterías puede usarse en dispositivos de alta capacidad y alto rendimiento, tales como un ordenador portátil, un teléfono inteligente, un vehículo eléctrico (EV) y sistemas de almacenamiento de energía estacionarios para fuentes renovables, etc.

Puesto que la celda de ion litio de la invención, el módulo de batería y el paquete de baterías muestran muy buen rendimiento electroquímico en términos de ciclabilidad, alto voltaje, alta capacidad específica y alta energía específica, son adecuados para su uso en una amplia variedad de dispositivos electrónicos.

De esta manera, en otro aspecto más la invención se refiere por tanto a un dispositivo que comprende una celda de ion litio, un módulo de batería o un paquete de baterías de acuerdo con la invención. Ejemplos de dichos dispositivos son, sin limitación, vehículos eléctricos (EV), vehículos eléctricos híbridos (HEV) y vehículos eléctricos híbridos enchufables (PHEV), y dispositivos eléctricos portátiles, como ordenadores, teléfonos inteligentes y almacenamiento de energía estacionario para fuentes renovables, etc.

En otro aspecto, la invención se refiere a un método para preparar el cátodo de la invención, comprendiendo dicho método las siguientes etapas:

- a) preparar una suspensión que comprende el óxido metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela o un compuesto de metal de transición de litio que tiene una estructura de olivina, grafeno, negro de carbono, un aglutinante y un disolvente
- b) colar la suspensión en un colector de corriente; y
- c) secar el conjunto suspensión-colector para obtener el cátodo.

Por consiguiente, en primer lugar, un óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela o un compuesto de metal de transición de litio que tiene una estructura de olivina, grafeno, negro de carbono y un aglutinante, en las cantidades descritas anteriormente, y un disolvente, se mezclan juntos para preparar una suspensión activa. Dicha suspensión activa después se deposita sobre un colector de corriente por métodos

convencionales. De acuerdo con una realización particular, la suspensión se reviste directamente sobre un colector de corriente siguiendo la técnica del “doctor Blade” y se seca para formar un cátodo. De acuerdo con otra realización, la suspensión activa se deposita sobre un soporte separado, después se separa del soporte como una película y después la película se deposita por laminado sobre un colector de corriente para formar el cátodo.

5 Los siguientes ejemplos no son limitativos y simplemente son representativos de diversos aspectos de la invención.

Ejemplos

10 Ejemplo 1

Se prepararon cátodos con 73 % en peso hasta 78 % en peso de LNMO, un 10-15 % en peso de grafeno y negro de carbono y un 12 % en peso de PVDF. Los componentes se mezclaron y dispersaron en N-metilpirrolidona como disolvente en una proporción en peso de 5:1 respecto al LNMO. La mezcla se realizó con agitación magnética durante 24 h. La pasta resultante se depositó por colada sobre un colector de corriente de aluminio usando la técnica del “doctor Blade” La velocidad de deposición se fijó a 10 mm/s. Para preparar los cátodos de la invención con diferentes espesores, se usaron alturas de cuchilla desde 400 hasta 1.500 μm , normalmente desde 500 hasta 1.500 μm . Después de colar la suspensión, se secó a 70 °C sobre una placa calefactora durante 2 h y posteriormente a 120 °C al vacío durante 12 horas. Todos los composites de acuerdo con la invención mostraron buena adherencia y excelentes propiedades mecánicas, incluso en espesores mayores de 150 μm .

Se prepararon cátodos compuestos que comprendían un 5-10 % en peso de negro de carbono como único aditivo conductor para los ejemplos comparativos siguiendo la misma metodología.

25 Celdas electroquímicas de litio

Para los estudios electroquímicos, los cátodos se ensamblaron en celdas herméticas de tipo botón de dos electrodos (CR2032). Éstas estaban constituidas por (i) un electrodo negativo (un gránulo de litio que actuaba también con el electrodo de referencia); (ii) el electrodo positivo, por ejemplo, el cátodo compuesto que se está estudiando (un círculo con un diámetro de 13 mm formado por un colector de corriente de 14 μm de espesor de aluminio y el composite de electrodo); (iii) un electrolito embebido en un separador (Whatman modelo BT 2043) colocado entre ambos electrodos. El electrolito era una solución de LiPF₆ 1 M en etilen carbonato anhidro y dimetil carbonato (relación en peso 1:1). Estos componentes se ensamblaron en una celda de tipo botón (CR2032) dentro de una caja de manipulación de guantes de argón en la que el contenido de agua estaba por debajo de 1 ppm.

35 Medidas electroquímicas

Las células se sometieron a un ciclo galvanostático a temperatura ambiente mediante un instrumento de Arbin (modelo BT 2043) entre 4 V y 5 V a velocidades de 0,2C, 0,5C y 1C. Estas corrientes correspondían a aquellas esperadas para tiempos de descarga de 5, 2, 1, h. El valor C es la capacidad del electrodo positivo calculada a partir de la capacidad teórica de LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O₄ (147 mAh/g) y la masa de este material en el composite de electrodo. La corriente de carga era siempre 0,5C excepto para la velocidad más lenta ensayada para la cual se usó también 0,2C en la etapa de carga. Se realizaron cinco ciclos para cada corriente. Para determinar los rendimientos de ciclabilidad de los composites de electrodo de esta invención se aplicaron corrientes constantes de carga/descarga de 1C entre el intervalo de potencial de 4,3 V hasta 5 V. Se usaron métodos similares para medir las propiedades mecánicas de LMO y LFP, pero usando intervalos potenciales desde 3,2 hasta 4,6 V, en el caso de LMO, y desde 2 hasta 4,2 V en el caso de LFP.

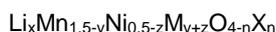
REIVINDICACIONES

1. Un composite de electrodo, que comprende:

5 del 4 % en peso al 8 % en peso de grafeno
del 4 % en peso al 8 % en peso de negro de carbono
del 4 % en peso al 18 % en peso de aglutinante
siendo el resto un óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela o un compuesto de
metal de transición de litio que tiene una estructura de olivina, y que presenta un espesor de por encima de
10 80 μm y una carga de masa activa de por encima de 7 mg/cm^2 .

2. El composite de electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, que presenta un espesor desde 100 hasta 340 μm .

3. El material de composite de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el cual el óxido
15 de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela presenta la siguiente fórmula (IV):



en la que $0,9 \leq x \leq 1,1$, $0 \leq y \leq 0,2$, $0 \leq z \leq 0,3$ y $0 \leq n \leq 1$;

20 M representa uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en titanio (Ti), vanadio (V), cromo (Cr),
cobalto (Co), hierro (Fe), cobre (Cu), cinc (Zn), aluminio (Al), silicio (Si), galio (Ga), zirconio (Zr), niobio (Nb),
molibdeno (Mo), wolframio (W), bario (Ba), calcio (Ca), estroncio (Sr), lantano (La), cerio (Ce), plata (Ag), tántalo
(Ta), hafnio (Hf), rutenio (Ru), bismuto (Bi), antimonio (Sb), estaño (Sn) y arsénico (As); y
25 X representa uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y
yodo (I).

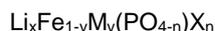
4. El composite de electrodo de acuerdo con la reivindicación 3, que comprende un 78 % en peso de $\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$,
un 5 % en peso de grafeno, un 5 % en peso de negro de carbono y un 12 % en peso de PVDF.

5. El material de composite de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el cual el óxido de
metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela presenta la siguiente fórmula (V):



35 en la que $0,9 \leq x \leq 1,1$, $0 \leq y \leq 0,5$, y $0 \leq n \leq 1$; y
X representa uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br) y yodo
(I).

6. El material de composite de electrodo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el cual el
compuesto de metal de transición de litio tiene una estructura de olivina y presenta la siguiente estructura (VI):



45 en la que $0,9 \leq x \leq 1,1$, $0 \leq y \leq 0,5$; y

M representa uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en titanio (Ti), aluminio (Al), níquel (Ni),
cobalto (Co), niobio (Nb) y magnesio (Mg); y
50 X representa uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en flúor (F), cloro (Cl), bromo (Br), y
yodo (I), azufre (S) y nitrógeno (N).

7. El composite de electrodo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el aglutinante se
selecciona del grupo que consiste en polímeros fluorados tales como poli(vinildifluoroetileno) (PVDF),
poli(vinildifluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poliimididas y aglutinantes
solubles en agua tales como óxido de poli(etileno), alcohol polivinílico (PVA), celulosa, carboximetilcelulosa (CMC),
almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona (PVP), polietileno, polipropileno, terpolímero
de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estireno-butadieno (SBR) y fluorocaucho, y
copolímeros y mezclas de los mismos, preferentemente PVDF.

8. Un cátodo que comprende un colector de corriente y, dispuesto sobre el colector de corriente, el composite de
electrodo de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones 1 a 7.

9. Una celda de ion litio que comprende un cátodo de acuerdo con la reivindicación 8.

65 10. Un módulo de batería que comprende una celda de ion litio de acuerdo con la reivindicación 9.

11. Un paquete de baterías que comprende al menos un módulo de batería de acuerdo con la reivindicación 10.

12. Un dispositivo que comprende una celda de ion litio, un módulo de batería o un paquete de baterías de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11.

5

13. Un método para preparar un cátodo de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende:

10

- a) preparar una suspensión que comprende el óxido de metal de transición de litio que tiene una estructura de espinela o el compuesto de metal de transición de litio que tiene una estructura de olivina, grafeno, negro de carbono como aditivos conductores, un aglutinante y un disolvente,
- b) moldear la suspensión sobre un colector de corriente; y
- c) secar la pasta para obtener el conjunto composite de cátodo/colector de corriente.

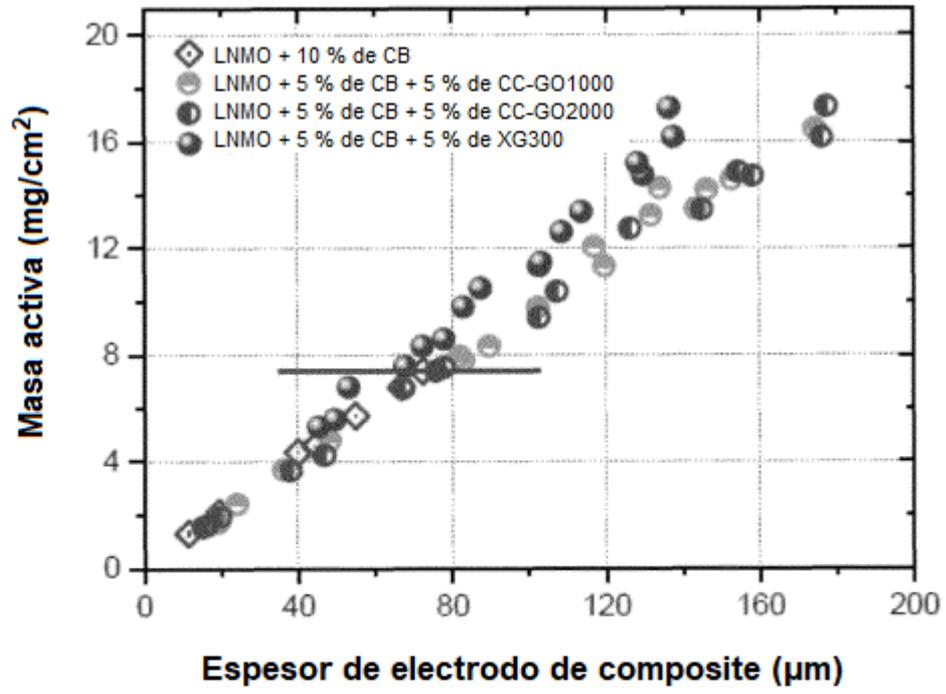


FIG. 1

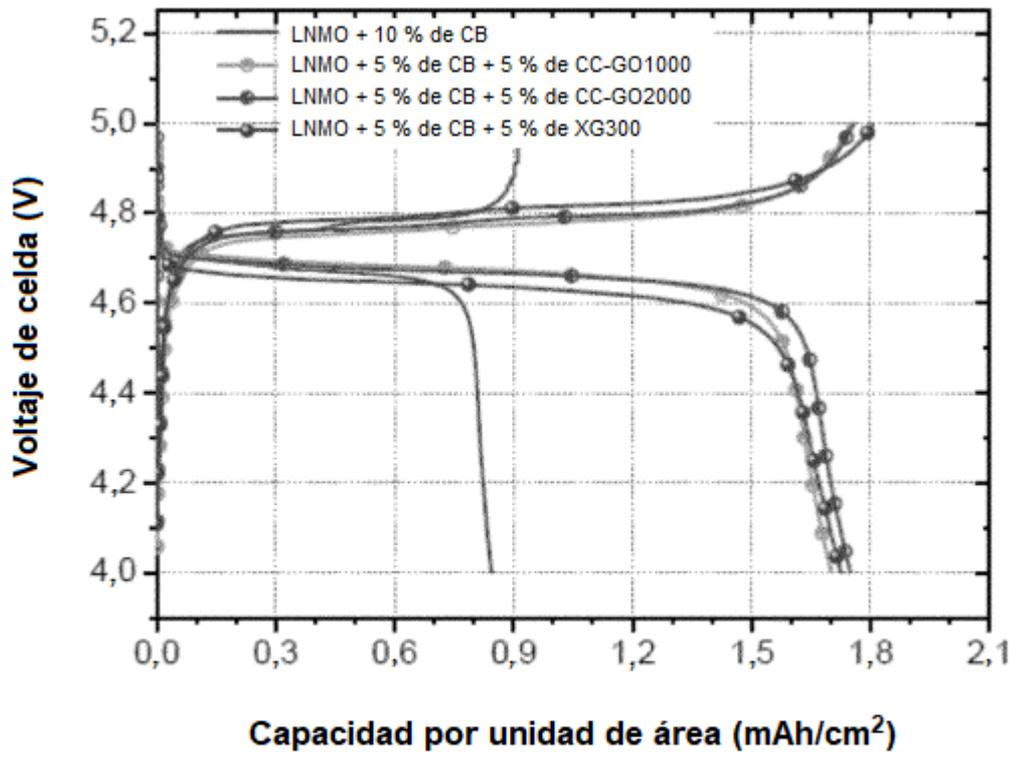


FIG. 2

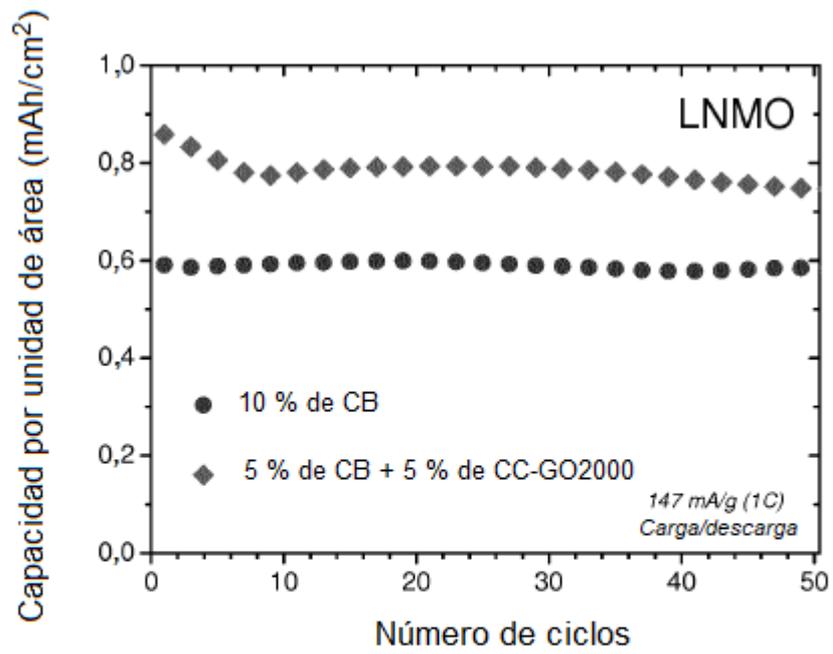


FIG. 3

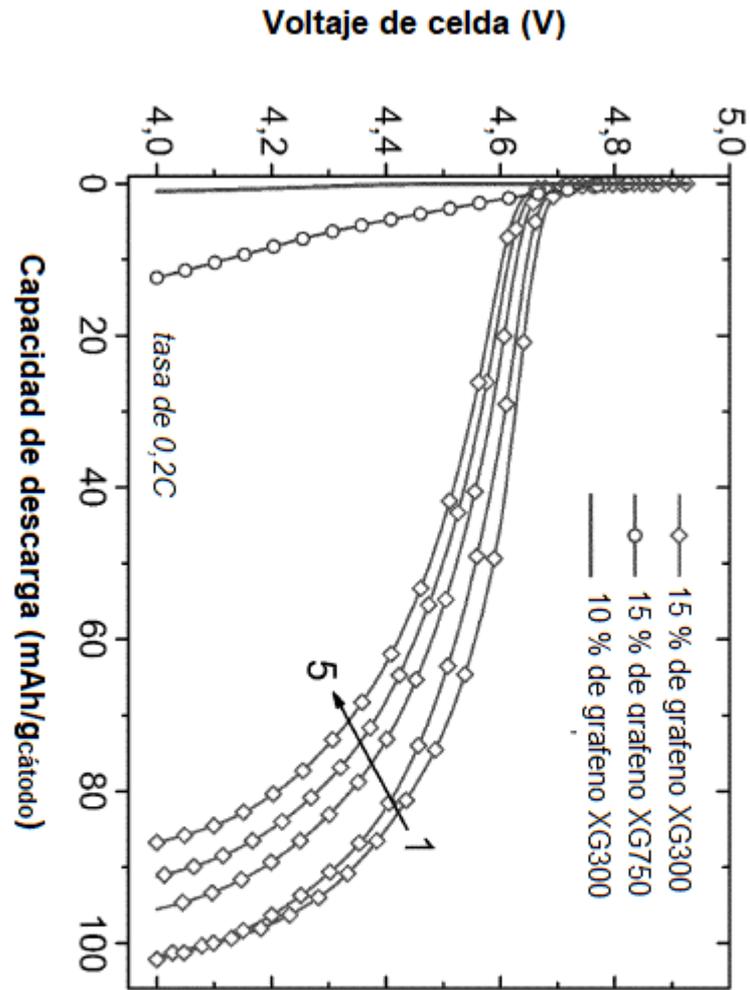


FIG. 4

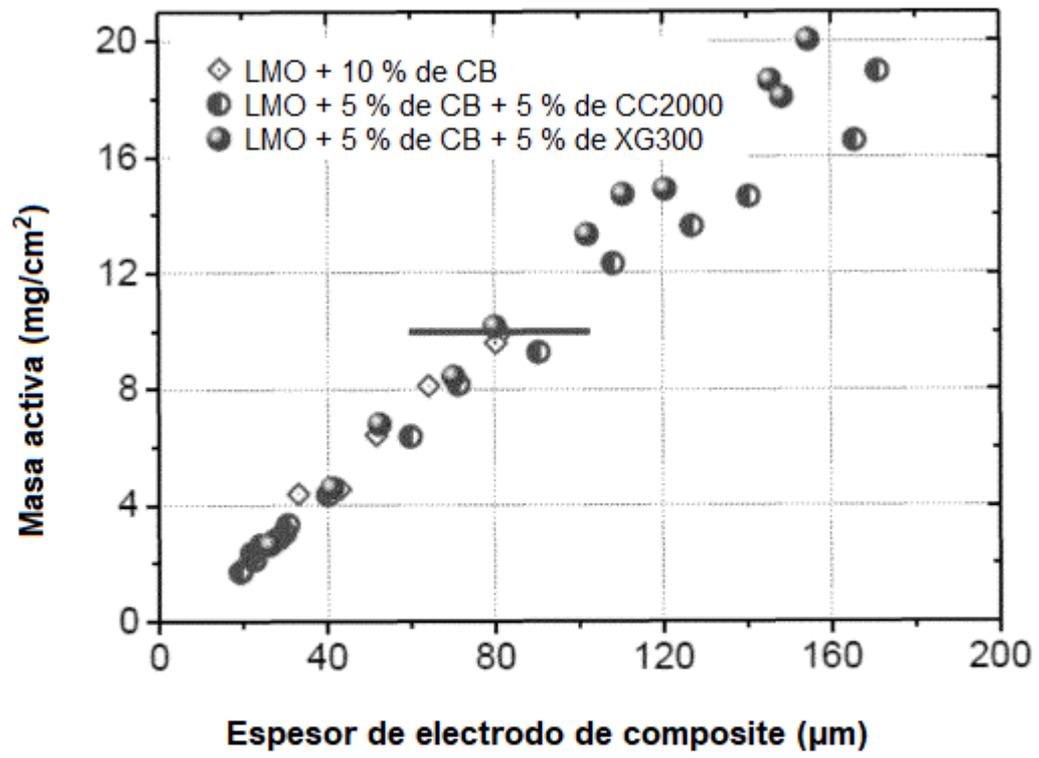


FIG. 5

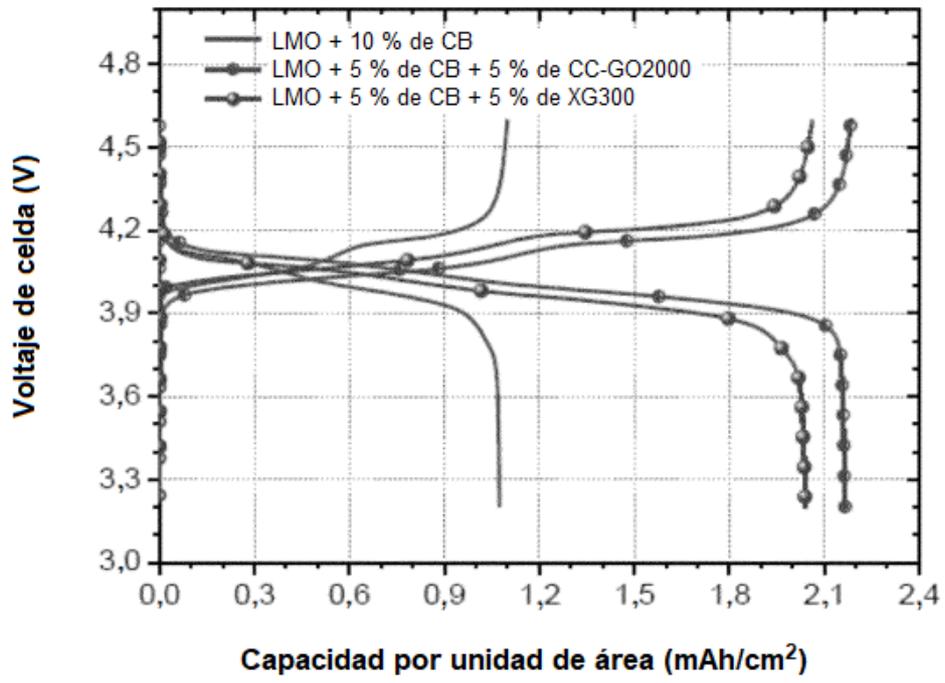


FIG. 6

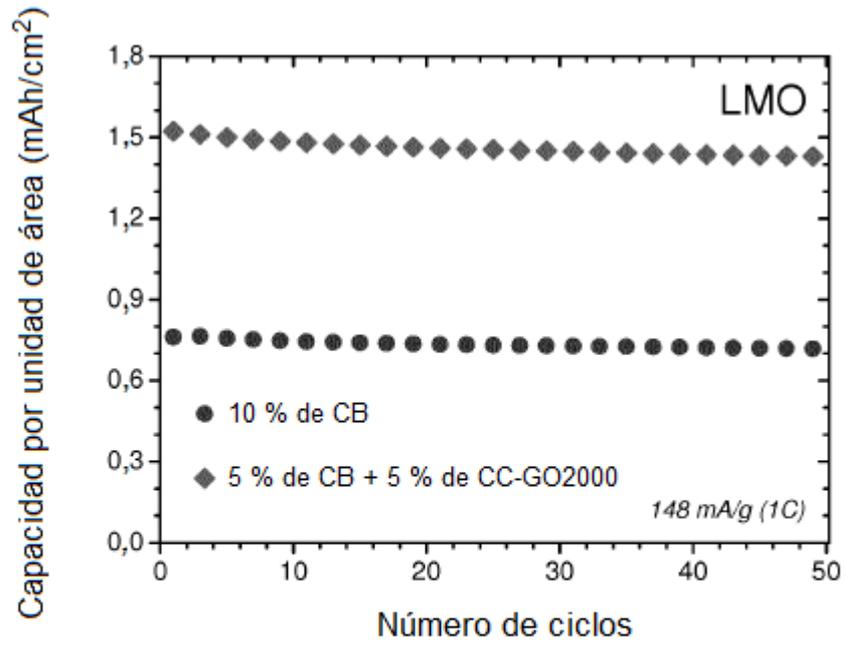


FIG 7

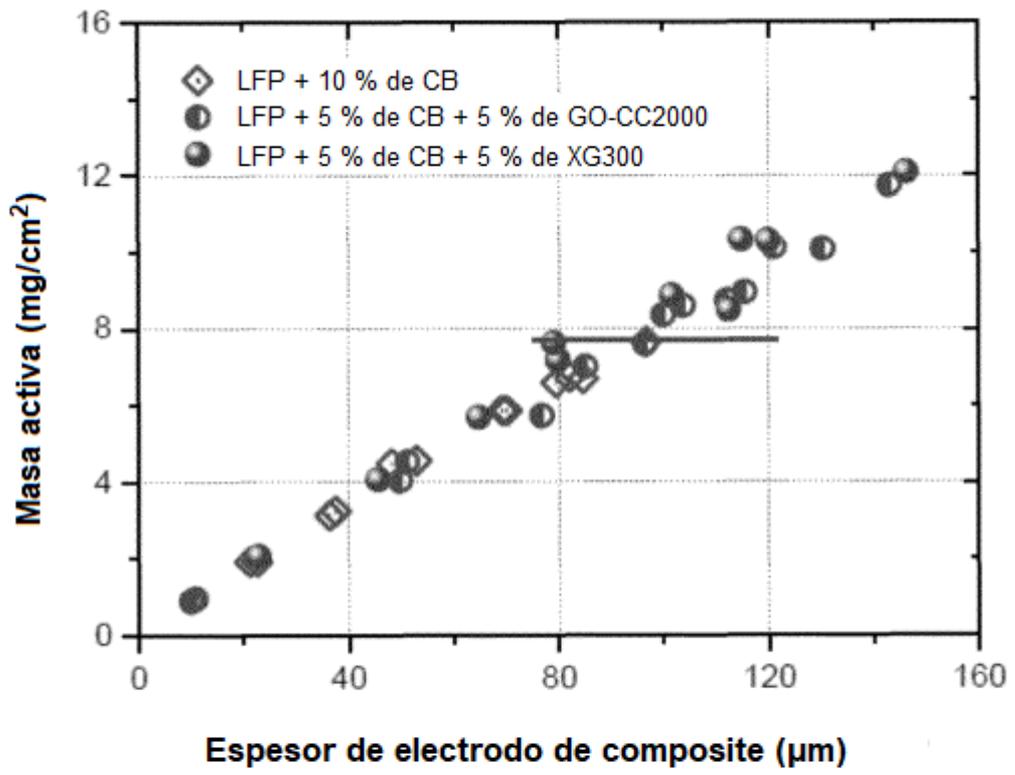


FIG. 8

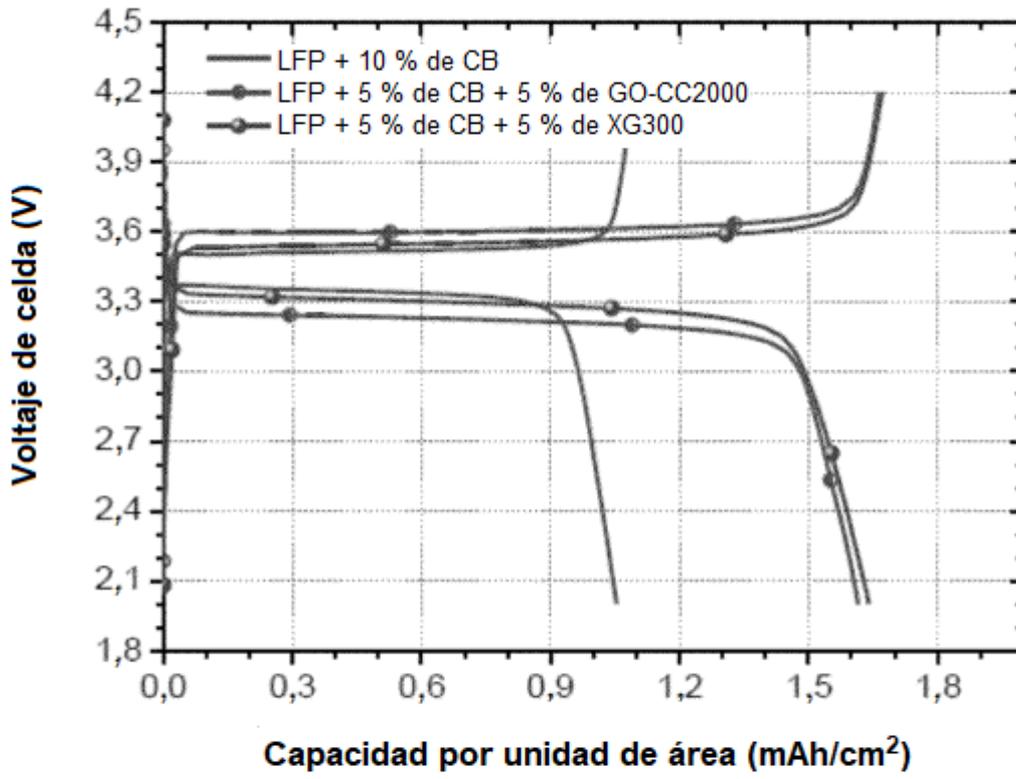


FIG. 9

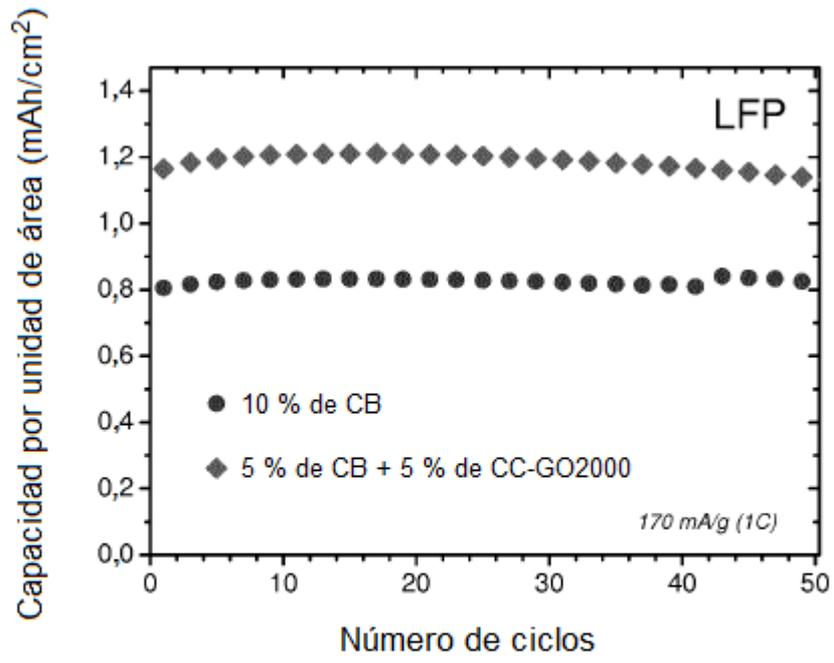


FIG 10