

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 305**

51 Int. Cl.:

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/1397 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2014 PCT/US2014/043177**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14205211**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2014 E 14739628 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 3011618**

54 Título: **Carbonos conductores para baterías de iones de litio**

30 Prioridad:

21.06.2013 US 201361837966 P

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

13.06.2018

73 Titular/es:

CABOT CORPORATION (100.0%)

2 Seaport Lane Suite 1300

Boston MA 02210-2019, US

72 Inventor/es:

BLIZANAC, BERISLAV;

DUPASQUIER, AURELIEN, L. y

OLJACA, MIODRAG

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 672 305 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

Carbonos conductores para baterías de iones de litio

Campo de la invención

5 Se describen aquí formulaciones de cátodo que comprenden negro de carbono, para uso en baterías de iones de litio, pastas que comprenden tales carbonos conductores, y métodos para preparar los mismos.

Antecedentes

10 En las baterías de iones de litio, las capas de electrodo exhiben típicamente una resistividad relativamente alta debido al número limitado de contactos puntuales entre partículas de tamaño micrométrico de la fase activa y/o debido a la conductividad electrónica intrínsecamente pobre de la fase activa misma (común para materiales de cátodo). Los electrodos comprenden además aglutinantes (por ejemplo, PVDF), que aseguran la integridad mecánica y la estabilidad de la capa de electrodo, pero que son aislantes eléctricos que pueden reducir aún más la conductividad eléctrica de tales capas. Para minimizar el problema de la mala conductividad eléctrica de la capa de electrodo, se añaden polvos conductores tales como negro de carbono y polvos de grafito a la formulación del electrodo. Estos polvos conductores disminuyen la resistividad eléctrica de la masa del electrodo, pero en general no están implicados en las reacciones del electrodo responsables de generar energía en la celda electroquímica. Como resultado, los aditivos conductores de carbono pueden funcionar como diluyentes conductores que pueden tener un impacto negativo en la densidad de energía de una batería.

En consecuencia, sigue existiendo la necesidad de un desarrollo continuo de nuevas formulaciones de cátodos.

20 El documento US 2009/0305132 describe la preparación de formulaciones que comprenden partículas de LiFePO_4 que tienen un tamaño de partícula de 2 μm , y 2 o 3% en peso de negro de carbono FW200. Las formulaciones son útiles como materiales de cátodo.

El documento US 2010/0230641 describe la preparación de un material compuesto para un electrodo positivo que comprende manganato de litio que tiene un diámetro de partícula primario de 1.2 μm y 0.4% en peso de negro de carbono FW1.

25 Resumen

La presente invención proporciona una formulación de cátodo que comprende:

un material electroactivo basado en iones de litio; y

negro de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m^2/g , una proporción de STSA/ BET que varía de 0.5 a 1, y una energía superficial inferior o igual a 10 mJ/m^2 .

30 También se proporciona una pasta de cátodo que contiene partículas que comprenden la formulación de cátodo de la presente invención, un aglutinante; y un solvente.

La invención se refiere además a un método para hacer un cátodo, que comprende:

combinar partículas que comprenden negro de carbono, un material electroactivo basado en iones de litio y un aglutinante en presencia de un disolvente para producir una pasta;

35 depositar la pasta sobre un sustrato; y

formar el cátodo,

en donde el negro de carbono tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m^2/g , una proporción de STSA/BET que varía de 0.5 a 1, y una energía superficial menor que o igual a 10 mJ/m^2 .

Las realizaciones preferidas de la presente invención se establecen en las reivindicaciones dependientes.

40 Breve descripción de los dibujos

La FIGURA 1 es un gráfico de la capacidad específica a 5C en función del área superficial de negro de carbono en una formulación de cátodo que comprende 3% en peso de negro de carbono;

45 Las FIGURAS 2A-C son gráficos de perfiles de tensión a velocidades de descarga 0.2, 0.5, 1, 2, 5C para cátodos que tienen 3% en peso de negro de carbono que tiene un área superficial de 54 m^2/g (FIGURA 2A), 180 m^2/g (FIGURA 2B) y 580 m^2/g (FIGURA 2C);

La FIGURA 3 muestra la distribución del tamaño de partícula del material activo del Ejemplo 2;

La FIGURA 4 es un gráfico de la capacidad 5C frente a la carga de negro de carbono normalizada en peso y el área superficial BET del material activo del Ejemplo 2;

La FIGURA 5 es un gráfico de la capacidad 5C frente a la carga de negro de carbono normalizada en peso y el área superficial BET del material activo del Ejemplo 3;

- 5 La FIGURA 6 es un gráfico de capacidad 3C frente a la carga de negro de carbono normalizada en peso y área superficial BET del material activo del Ejemplo 4; y

Las FIGURAS 7A y 7B ilustran esquemáticamente materiales de cátodo que comprenden partículas de negro de carbono intercaladas dentro de partículas de material activo para cargas de negro de carbono de 0.6% en peso (FIGURA 7A) y 1.5% en peso (FIGURA 7B).

10 Descripción detallada

Las formulaciones de cátodos de materiales compuestos típicamente contienen un componente electroactivo, un aglutinante y aditivos conductores. Si bien gran parte del desarrollo para mejorar el rendimiento de las baterías de iones de litio se centra en los componentes electroactivos y electrolíticos, un componente frecuentemente descuidado en la formulación del cátodo es el aditivo conductor, con respecto a las mejoras en las propiedades químicas y electroquímicas.

- 15 En la industria de la baterías, existen al menos dos requisitos que compiten por la cantidad de aditivo conductor necesario: (i) conductividad eléctrica alta y uniforme para eliminar los efectos de polarización, que puede aumentar a altas densidades de corriente (pérdida de voltaje = densidad de corriente x resistencia celular), que requieren una gran cantidad de aditivo conductor, y (ii) alta densidad de energía para permitir que se almacene una gran cantidad de energía en un volumen lo más pequeño posible (peso pequeño), lo que determina que la cantidad de aditivo conductor (diluyente) sea lo más baja posible. Estos dos requisitos antagónicos en la actualidad dan lugar a compensaciones necesarias entre la energía y la densidad de potencia.

- 20 Los negros de carbono tienen partículas primarias (nódulos) fusionadas en agregados que podrían aglomerarse más. Los parámetros utilizados para describir los negros de carbono incluyen área superficial, estructura, cristalinidad, pureza, etc. El área superficial generalmente corresponde al tamaño de las partículas primarias y su porosidad: cuanto mayor es el área superficial, menores son las partículas primarias y los agregados, y por lo tanto más agregados por peso unitario. Un mayor recuento de agregados por unidad de peso aumenta la probabilidad de contacto entre las partículas de negro de carbono mismas y entre las partículas de negro de carbono y los materiales activos, lo que puede dar como resultado una conductividad eléctrica mejorada de la capa de electrodo. Por lo tanto, un área superficial alta de negro de carbono puede ser beneficiosa para las propiedades eléctricas de las capas de electrodos.

- 25 Sin embargo, el área superficial alta viene con una penalización en muchas otras áreas, como las reacciones parásitas facilitadas y el impacto negativo en el ciclo y la vida del calandrado. Además, los negros de carbono de área superficial alta también pueden requerir cantidades elevadas de aglutinante (un aislante) con una disminución acompañante en la cantidad del material activo responsable del almacenamiento de energía. Durante la fabricación, los negros de carbono de área superficial alta son típicamente más difíciles de dispersar y pueden dar como resultado una viscosidad incrementada de la suspensión. Para obtener una suspensión pastosa, la carga de sólidos debe reducirse, lo que tiene un impacto negativo en la economía de proceso/fabricación (el solvente es costoso y nunca se recupera al 100%).

- 30 Se describen aquí formulaciones catódicas que comprenden un material electroactivo basado en iones litio, y un negro de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m²/g, una proporción de STSA/BET que varía de 0.5 a 1, y una energía superficial menor que o igual a 10 mJ/m². El STSA (área superficial de espesor estadístico) y el área superficial BET se pueden determinar de acuerdo con ASTM-D6556. Sin desear ceñirse a ninguna teoría, se cree que la selección de estos parámetros da como resultado negros de carbono conductores que ayudan a lograr el máximo rendimiento mientras se mantiene un área superficial suficientemente baja para un manejo adecuado durante la fabricación.

- 35 Además, sin desear ceñirse a ninguna teoría, se cree que en este intervalo de área superficial, el rendimiento de la batería medida por la retención de capacidad a una descarga de 5°C se correlaciona con el área superficial del negro de carbono, como se demuestra en la FIGURA 1. La FIGURA 1 es un gráfico de la capacidad específica a 5°C en función del área superficial de negro de carbono en una formulación de cátodo que comprende 3% en peso de negro de carbono (se describen detalles experimentales adicionales en el Ejemplo 1). Como se puede ver en la FIGURA 1, la capacidad específica generalmente aumenta con el área superficial en el rango del área superficial de 130 a 700 m²/g. El diagrama de FIGURA 1 tiene la forma de una curva de percolación típica en donde la transición se produce en el intervalo del área superficial de aproximadamente 200-300 m²/g. Se puede observar que en valores de área superficial mayor de 700 m²/g, la mejora en el rendimiento es insignificante.

- 40 En una realización, el negro de carbono tiene un área superficial BET que varía de 130 a 500 m²/g, tal como un área superficial que varía de 130 a 400 m²/g, de 130 a 300 m²/g, de 200 a 500 m²/g, de 200 a 400 m²/g, o de 200 a 300 m²/g.

En una realización, la relación de STSA/BET varía de 0.5 a 1, por ejemplo, una relación de 0.55 a 1 o una relación de 0.6 a 1. En una realización, esta relación indica un negro de carbono que tiene una cantidad de porosidad significativamente reducida.

5 En una realización, el negro de carbono tiene una estructura, como se define por el número de adsorción de aceite (OAN), que indica un número menor de imperfecciones a través de un mayor grado de grafitización. El OAN se puede determinar de acuerdo con ASTM-D2414. En una realización, el negro de carbono tiene un OAN de menos de 250 mL/100 g, por ejemplo, un OAN que varía de 50 a 250 mL/100 g, de 100 a 250 mL/100 g, o de 100 a 200 mL/100 gramos.

10 Se puede indicar un mayor grado de grafitización mediante valores de energía superficial más bajos, que típicamente son una medida de la cantidad de oxígeno en la superficie del negro de carbono y, por lo tanto, su hidrofobicidad. La energía de la superficie se puede medir con Sorción Dinámica de Agua (DWS). En una realización, el negro de carbono tiene una energía superficial (SE) menor o igual a 9 mJ/m², menor o igual a 7 mJ/m², menor o igual a 6 mJ/m², menor o igual que 5 mJ/m², menor o igual a 3 mJ/m², o menor o igual a 1 mJ/m².

15 En una realización, un porcentaje de cristalinidad más alto (obtenido a partir de mediciones de Raman como una relación de bandas D y G) también puede indicar un mayor grado de grafitización. En una realización, el negro de carbono tiene un % de cristalinidad (I_D/I_G) de al menos 35%, según se determina mediante espectroscopia Raman, por ejemplo, un % de cristalinidad de al menos 38%, o al menos 40%.

20 En una realización, el negro de carbono tiene un tamaño de cristalito (L_a) de al menos 25 Å, como se determina mediante espectroscopia Raman, en donde L_a se define como $43.5 \times (\text{área de banda G}/\text{área de banda D})$. El tamaño del cristalito puede dar una indicación del grado de grafitización en donde un valor de L_a mayor se correlaciona con un mayor grado de grafitización. En otra realización, el negro de carbono tiene un tamaño de cristalita de al menos 30 Å, al menos 35 Å, al menos 40 Å, al menos 45 Å, o al menos 50 Å.

25 El tamaño de cristalita puede dar una indicación del grado de grafitización en donde un valor de L_a mayor se correlaciona con un mayor grado de grafitización. Las mediciones de Raman de L_a se basaron en Gruber et al., "Raman studies of heat-treated carbon blacks", Carbon Vol. 32 (7), pp. 1377-1382, 1994. El espectro de carbono Raman incluye dos bandas de "resonancia" principales a aproximadamente 1340 cm⁻¹ y 1580 cm⁻¹, indicadas como las bandas "D" y "G", respectivamente. . En general, se considera que la banda D se atribuye al carbono sp² desordenado y la banda G al carbono sp² gráfico u "ordenado". Utilizando un enfoque empírico, la relación de las bandas de G/D y L_a medida por difracción de rayos X (XRD) están altamente correlacionadas, y el análisis de regresión da la relación empírica:

$$L_a = 43.5 \times (\text{área de banda G}/\text{área de banda D})$$

en el que L_a se calcula en Angstroms. Por lo tanto, un valor de L_a más alto corresponde a una estructura cristalina más ordenada. En otra realización, el negro de carbono tiene un tamaño de cristalita de al menos 35 Å, al menos 40 Å, al menos 45 Å, o al menos 50 Å.

35 En una realización, el negro de carbono es un negro de carbono tratado térmicamente. El "tratamiento térmico" de negro de carbono, como se usa en este documento, generalmente se refiere a un tratamiento posterior de un negro de carbono que se había formado previamente por métodos generalmente conocidos en la técnica, por ejemplo, un proceso de negro de horno. El tratamiento térmico puede tener lugar en condiciones inertes (es decir, en una atmósfera sustancialmente desprovista de oxígeno), y típicamente se produce en un recipiente distinto de aquél en el que se formó el negro de carbono. Las condiciones inertes incluyen, pero no se limitan a, una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno y argón. En una realización, el tratamiento térmico de negros de carbono en condiciones inertes, como se describe en este documento, es capaz de reducir el número de defectos, dislocaciones y/o discontinuidades en cristalitos de negro de carbono y/o aumentar el grado de grafitización.

45 En una realización, el tratamiento térmico (por ejemplo, en condiciones inertes) se realiza a una temperatura de al menos 1000°C, al menos 1200°C, al menos 1400°C, al menos 1500°C, al menos 1700 °C, o al menos 2000°C. En otra realización, el tratamiento térmico se realiza a una temperatura que varía de 1000°C a 2500°C. El tratamiento térmico "realizado a una temperatura" se refiere a uno o más intervalos de temperaturas descritos en el presente documento, y puede implicar calentamiento a una temperatura constante, o calentamiento mientras aumenta la temperatura hacia arriba o hacia abajo, ya sea de manera continua o escalonada.

50 En una realización, el tratamiento térmico se realiza durante al menos 15 minutos, por ejemplo, al menos 30 minutos, al menos 1 h, al menos 2 h, al menos 6 h, al menos 24 h, o cualquiera de estos períodos de tiempo hasta 48 h, en uno o más de los intervalos de temperatura descritos en este documento. En otra realización, el tratamiento térmico se realiza durante un período de tiempo que varía de 15 minutos a al menos 24 h, por ejemplo, de 15 minutos a 6 h, de 15 minutos a 4 h, de 30 minutos a 6 h, o de 30 minutos a 4 h.

55 En una realización, el negro de carbono está presente en la formulación de cátodo en una cantidad que varía de 0.5% a 10% en peso, por ejemplo, y una cantidad que varía de 1% a 10% en peso, con relación al peso total de la formulación.

En una realización, el material electroactivo está presente en el cátodo compuesto en una cantidad de al menos 80% en peso, con relación al peso total de la formulación del cátodo, por ejemplo, una cantidad de al menos 90%, una cantidad que varía del 80% al 99%, o una cantidad que varía de 90% a 99% en peso, con relación al peso total de la formulación del cátodo. El material electroactivo está típicamente en forma de partículas. En una realización, las partículas tienen un D_{50} que varía de 100 nm a 30 μm , por ejemplo, un D_{50} que varía de 1-15 μm . En una realización, las partículas tienen un tamaño que varía de 1-6 μm , por ejemplo, de 1-5 μm .

En una realización, el material electroactivo es un compuesto basado en iones de litio. Los materiales electroactivos de ejemplo incluyen los seleccionados de al menos uno de:

- LiMPO_4 , en donde M representa uno o más metales seleccionados entre Fe, Mn, Co y Ni;
- $\text{LiM}'\text{O}_2$, en donde M' representa uno o más metales seleccionados entre Ni, Mn, Co, Al, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Zr, Ga y Si;
- $\text{Li}(\text{M}'')_2\text{O}_4$, en donde M'' representa uno o más metales seleccionados de Ni, Mn, Co, Al, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Zr, Ga y Si (por ejemplo, $\text{Li}[\text{Mn}(\text{M}'')]_2\text{O}_4$); y
- $\text{Li}_{1-x}(\text{Ni}_y\text{Co}_{1-y-z}\text{Mn}_z)_{1-x}\text{O}_2$, en donde x varía de 0 a 1, y varía de 0 a 1 y z varía de 0 a 1.

En una realización, el material electroactivo se selecciona de al menos uno de LiNiO_2 ; $\text{LiNi}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ en donde x varía de 0.8-0.99, y varía de 0.01-0.2 y $x+y=1$; LiCoO_2 ; LiMn_2O_4 ; Li_2MnO_3 ; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; $\text{LiFe}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{PO}_4$ en donde x varía de 0.01-1, y varía de 0.01-1, z varía de 0.01-0.2, y $x+y+z=1$; $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$, en donde x varía de 0.01 a 0.99 y varía de 0.01 a 0.99; y composiciones de capas de capas que contienen una fase Li_2MnO_3 o una fase LiMn_2O_3 .

En una realización, el material electroactivo se selecciona de al menos uno de Li_2MnO_3 ; $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ en donde x varía de 0.01 a 0.99 y varía de 0.01 a 0.99; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$; $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_y\text{CO}_{1-y-z}\text{Mn}_z)_{1-x}\text{O}_2$, en donde x varía de 0 a 1, y varía de 0 a 1 y z varía de 0 a 1; y composiciones de capas de capas que contienen al menos una de una fase Li_2MnO_3 y una fase LiMn_2O_3 .

Los cátodos son el componente limitante del rendimiento en las baterías de iones de litio porque su capacidad (~160 mAh/g) no coincide con la capacidad del ánodo (320 mAh/g para el grafito). Se ha descubierto que el uso de ciertas formulaciones ricas en Mn como materiales activos da como resultado cátodos que tienen una capacidad que se aproxima a 280 mAh/g, y una energía gravimétrica de alrededor de 900 Wh/kg. Sin embargo, estos materiales tienen bajas capacidades de carga y velocidad de descarga, lo que hace que pierdan su ventaja de energía incluso a tasas de descarga moderadas de 2C. Otro inconveniente de estos materiales es que muestran una amplia oscilación de voltaje de 4.8 a 2.0 V durante la descarga.

Por consiguiente, una realización proporciona una mezcla de materiales activos que comprende: una espinela de Mn dopada con níquel, que tiene un voltaje de descarga alto y plano alrededor de 4.5 V y una capacidad de alta potencia; y una composición rica en Mn de capa-capa, que permite aumentar la capacidad de descarga y potencia. En una realización, la espinela de Mn dopada con níquel tiene la fórmula $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, y la composición rica en Mn de la capa-capa contiene una fase Li_2MnO_3 o LiMn_2O_3 , y mezclas de las mismas.

En una realización, la formulación de cátodo comprende además un aglutinante. Los materiales aglutinantes de ejemplo incluyen, pero no se limitan a, polímeros fluorados tales como poli(vinil-difluoroetileno) (PVDF), poli(vinil-difluoroetileno-co-hexafluoropropileno) (PVDF-HFP), poli(tetrafluoroetileno) (PTFE), poliimidadas y aglutinantes hidrosolubles tales como poli(etileno) óxido, poli(alcohol vinílico) (PVA), celulosa, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona (PVP) y copolímeros y mezclas de los mismos. Otros aglutinantes posibles incluyen polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estirenobutadieno (SBR), fluorocaucho y copolímeros y mezclas de los mismos.

Otra realización proporciona una formulación de cátodo que comprende, que consiste esencialmente en, o que consiste en:

un material electroactivo basado en iones de litio, un negro de carbono y un aglutinante,

en donde el negro de carbono tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m^2/g , una proporción de STSA/BET que varía de 0.5 a 1, y una energía superficial menor que o igual a 10 mJ/m^2 .

En una realización, la formulación de cátodo puede tomar la forma de una pasta o suspensión en donde el material electroactivo en partículas y el negro de carbono se combinan en presencia de un disolvente. En otra realización, la formulación del cátodo es un sólido resultante de la eliminación del disolvente de la pasta/suspensión.

En una realización, la formulación es una formulación de cátodo en partículas. En una realización, "en partículas" se refiere a un polvo (por ejemplo, un polvo que fluye libremente). En una realización, el polvo está sustancialmente libre de agua o disolvente, tal como menos de 10%, menos de 5%, menos de 3% o menos de 1% de agua o disolvente.

En una realización, el negro de carbono se intercala homogéneamente (mezcla uniforme) con el material electroactivo, por ejemplo, el material basado en iones de litio. En otra realización, el aglutinante también se entremezcla homogéneamente con el negro de carbono y el material electroactivo.

Otro método de realización de hacer un cátodo, que comprende:

- 5 combinar partículas que comprenden negro de carbono, un material electroactivo basado en iones de litio y un aglutinante en presencia de un disolvente para producir una pasta;

depositar la pasta sobre un sustrato; y

formar el cátodo,

- 10 en donde el negro de carbono tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m²/g, una proporción de STSA/BET que varía de 0.5 a 1, y una energía superficial menor que o igual a 10 mJ/m².

- 15 En una realización, la realización, la pasta es el producto de la combinación de partículas que comprenden material electroactivo con negro de carbono y aglutinante en presencia de un disolvente. En una realización, la pasta tiene una carga de sólidos suficientemente alta para permitir la deposición sobre un sustrato mientras se minimiza la formación de defectos inherentes (por ejemplo, craqueo) que pueden resultar con una pasta menos viscosa (por ejemplo, que tiene una menor carga de sólidos). Además, una mayor carga de sólidos reduce la cantidad de disolvente necesaria.

- 20 Las partículas se pueden combinar en el disolvente en cualquier orden siempre que la pasta resultante sea sustancialmente homogénea, lo que se puede lograr mediante oscilación, agitación, etc. Las partículas pueden formarse in situ o agregarse como partículas ya formadas que tienen los tamaños de dominio descritos en la presente invención. "Disolvente" como se usa en el presente documento se refiere a uno o más disolventes. Ejemplos de disolventes incluyen, por ejemplo, N-metilpirrolidona, acetona, alcoholes y agua.

- 25 En una realización, el método comprende depositar la pasta sobre un colector de corriente (por ejemplo, una lámina de aluminio), seguido de la formación del cátodo. En una realización, "formar el cátodo" comprende eliminar el disolvente. En una realización, el disolvente se elimina secando la pasta a temperatura ambiente o bajo condiciones de baja temperatura, por ejemplo, temperaturas que varían de 20° a 100°C. El método puede comprender además cortar el cátodo depositado/lámina de Al a las dimensiones deseadas, opcionalmente seguido por calandrado.

Otra realización proporciona una pasta de cátodo que contiene partículas que comprenden un material electroactivo basado en un ion de litio y un negro de carbono, en el que la pasta comprende además:

un aglutinante; y

un solvente,

- 30 en donde el negro de carbono tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m²/g, una proporción de STSA/BET que varía de 0.5 a 1, y una energía superficial menor que o igual a 10 mJ/m².

En una realización, la pasta de cátodo consiste esencialmente en, o consiste en, el material electroactivo basado en iones de litio, el negro de carbono, el aglutinante y el disolvente.

- 35 Una realización proporciona un cátodo que comprende la formulación de cátodo. El cátodo puede comprender además un aglutinante y un colector de corriente. En una realización, el material activo es un cátodo de alta tensión con un voltaje de corte de carga de 4.95 V frente a un electrodo de referencia de metal Li. En una realización, el cátodo tiene un espesor de al menos 10 µm, por ejemplo, un espesor de al menos 30 µm. Otra realización proporciona una celda electroquímica que comprende el cátodo, tal como una batería de iones de litio.

- 40 Una celda electroquímica que comprende los materiales de cátodo descritos proporciona uno o más de rendimiento de potencia mejorada en cátodos de batería de iones de litio, inercia mejorada hacia oxidación de corrosión de carbono, y/o inercia mejorada hacia la oxidación de carbono y/o electrolito y comportamiento de percolación mejorado.

Ejemplos

Ejemplo 1

- 45 Las muestras de negro de carbono CB-A, CB-B y CB-C se produjeron por tratamiento térmico de los negros de carbono base respectivos: negros conductores Vulcan® XC72 y XC500, y negro de carbono Black Pearls® 700, disponibles de Cabot Corporation. Las tres muestras de negro de carbono se procesaron en un horno de caja a 1200°C bajo N₂ durante 4 h. La muestra de negro de carbono CB-D se preparó calentando PBX™ 42 (Cabot Corporation) a 1400°C bajo N₂ durante 1 h. Las formulaciones de cátodos se prepararon con la fórmula general: (100-2x) peso % de material activo, x peso % PVDF, x % en peso CB, en donde la fracción en peso x de PVDF y CCF son iguales y varían de 1, 2
50 o 3% en peso. % El material activo ("CATH") usado fue un polvo de fórmula LiNi_{0.33}CO_{0.33}MM_{0.33}O₂, y se considera un material de tamaño de partícula pequeño que tiene un D₅₀ promedio = 2.4 µm, preparado mediante tecnología de

pulverización reactiva como se describe en la Patente de Estados Unidos N° 6,770,226. Las propiedades de los negros de carbono usados en este Ejemplo se enumeran en la Tabla 1 a continuación. Las formulaciones que contienen CB-A son comparativas.

Tabla 1

	BET SA [m ² /g]	STSA/BET	OAN [ml/100g]	% De cristalinidad	L _a Raman	Energía Superficial
CB-A	54	1	130	46.5	38.2	
CB-B	180	0.78	170	37.5	26.2	7.6
CB-C	160	1	110		28.3	7
CB-D	580	0.69	150	39.5	28.4	8.8

5

Los electrodos se prepararon con ~ 50% en peso de carga de sólidos en PVDF, y las suspensiones se dispersaron durante 30 minutos en un molino Spex. Los electrodos se revistieron sobre papel de aluminio con una máquina de recubrimiento con cuchilla automática (MTI corp.).

10

Los discos de electrodo de 15 mm de diámetro se perforaron y calandraron hasta una porosidad final de ~ 15%, se secaron a 100°C durante al menos 1 hora a vacío, y se transfirieron a una cabina de guantes llena de argón para el ensamblaje de una celda tipo moneda. Ánodo de lámina de litio (0.1 mm de espesor), separador de fibra de vidrio y EC-DMC-EMC, VC 1wt. Se usaron electrolitos de %, LiPF₆ 1M con menos de 20 ppm de agua (Novolyte).

15

Las pruebas electroquímicas se realizaron con un ciclizador de batería MTI o Maccor, en una secuencia típica que consiste en la formación de carga C/5, descarga C/5, luego cargas C/2 y descargas C/5, C/2, 1C, 2C, 5C (o 2C máximo en el caso de electrodos LCO gruesos debido a la limitación de corriente máxima del ciclizador). Estos valores se generaron a partir de promedios de al menos 4 celdas tipo moneda idénticas. A partir de las curvas de tensión frente a corriente, se extrajeron y trazaron los valores de la capacidad específica y la tensión de descarga media frente a la tasa de descarga C. Los valores atípicos obvios se eliminaron en algunos casos.

20

Las FIGURAS 2A-C muestran perfiles de voltaje a 0.2, 0.5, 1, 2, 5C velocidades de descarga de cátodos que tienen 3% en peso de negro de carbono con un área superficial de (2A) 54 m²/g, (2B) 180 m²/g, y (2C) 580 m²/g. Se ve una mejora neta visible en las curvas de descarga en el intervalo de 0.2 a 5°C al avanzar de la FIGURA 2A a la FIGURA 2C, con disminución de la polarización y pérdida de capacidad al aumentar el área superficial BET del negro de carbono.

25

Se investigó un muestreo más grande de negros de carbono con áreas de superficie BET que varían de 54 a 770 m²/g a 3% en peso % de carga. El parámetro de rendimiento fue la capacidad específica a una tasa de descarga de 5C (tasa de carga de 0.5C), representada gráficamente contra el área superficial BET de los aditivos conductores de carbono. La FIGURA 1 es un gráfico de la capacidad a una velocidad de descarga de 5C frente al área superficial BET de los negros de carbono y muestra un comportamiento de percolación claro a aproximadamente 200 m²/g. La conductividad eléctrica de los electrodos se puede explicar mediante la teoría de la percolación entre dos sistemas de partículas, que se expresa mediante la siguiente relación:

30

$$\Phi_c = \left(1 + \frac{3 R_i}{4 R_c}\right)^{-1} \quad (1)$$

35

en donde Φ_c es la fracción de volumen crítico de la fase conductora para la percolación, R_i es el diámetro de las partículas de la fase aislante, y R_c es el diámetro de las partículas de la fase conductora. Generalmente, la fracción en peso del negro de carbono se fija y el área superficial específica BET se varía usando diversos grados de negro de carbono. Al hacerlo, la fracción de volumen crítico varía porque el área superficial específica de BET y el tamaño de partícula están vinculados por la relación:

$$SA = 6/(\rho * D) \quad (2)$$

en donde ρ es la densidad de la partícula y D es el diámetro de la partícula. Este comportamiento podría ser bien ajustado con una ecuación de percolación simple:

$$C = 128 + 35 * (\Phi - \Phi_c)^{0.2} \quad (3)$$

El valor de 1 μm está muy cerca del valor máximo de la distribución del tamaño de partícula del material activo utilizado (FIGURA 3), y el valor de Φ de 0.01 es menor que el valor verdadero de 0.03, lo que indica que todo el carbono presente en el electrodo no contribuye a la percolación eléctrica. Esto puede deberse a una dispersión de carbono inferior a la óptima que genera algunas islas de carbono desconectadas.

A partir de estos resultados, se puede ver que una relación óptima del área superficial BET del aditivo de carbono conductor sobre las partículas activas ayuda a lograr la percolación. Esta relación puede verse afectada tanto por el contenido de peso como por el área superficial específica del aditivo de carbono conductor. Una vez que se alcanza esta relación y se logra la percolación eléctrica, el exceso de aditivo de carbono conductor tiene poco beneficio adicional en el rendimiento.

Ejemplo 2

Se prepararon formulaciones de cátodo como se describe en el Ejemplo 1. Las formulaciones que contienen CB-A son comparativas. El material activo ("CATH") utilizado fue un polvo de fórmula $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, preparado mediante tecnología de pulverización reactiva, como se describe en la Patente de los Estados Unidos N° 6,770,226. El material activo tenía una superficie específica BET de 0.7 m^2/g y una distribución de tamaño de partícula media de $D_{10} = 3.82 \mu\text{m}$, $D_{50} = 5.22 \mu\text{m}$, $D_{90} = 7.63 \mu\text{m}$. Las formulaciones de cátodos se prepararon con diversos negros de carbono conductores que tenían diferentes áreas de superficie BET, como se muestra en la Tabla 2 a continuación:

Tabla 2

Negro de carbono (CB)	BET SA	% CB	% CATH	CB/CATH	mAh/g @ 5C
CB-A (1% en peso)	53	1	98	0.773	116.7
CB-B (0.5 % en peso)	180	0.5	98.5	1.305	131.2
CB-A (3 % en peso)	53	3	94	2.416	137.0
CB-C (1 % en peso)	160	1	98	2.332	134.1
CB-B (1 % en peso)	180	1	98	2.624	139.6
CB-C (3 % en peso)	160	3	94	7.295	136.9
CB-B (3 % en peso)	180	3	94	8.207	136.4

La carga de aditivo conductor de carbono en el electrodo se normalizó para el área superficial BET ("BET SA") y el contenido de peso calculando la relación CB/CATH, que se define como $(\text{CB \% en peso} \times \text{CB BET SA}) / (\text{CATH \% en peso} \times \text{CATH BET SA})$. Se fabricaron celdas tipo moneda (2032) con los electrodos y se probaron contra el ánodo de metal Li para la capacidad de velocidad de descarga C, en las mismas condiciones descritas en el Ejemplo 1.

La FIGURA 4 es un gráfico de capacidad 5C frente a la carga de negro de carbono normalizada en peso y el área superficial BET del material activo, como se discutió anteriormente. Al trazar la capacidad 5C de los electrodos frente a la relación CB/CATH, se observa un comportamiento de percolación distinto y la capacidad máxima del electrodo se alcanza con una relación CB/CATH de 3. Hay poco beneficio, e incluso una ligera pérdida de capacidad al aumentar el Proporción CB/CATH más allá de este valor.

Ejemplo 3

Las formulaciones de cátodos se prepararon de acuerdo con el Ejemplo 1 usando un material activo de gran tamaño de partícula de $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, con un área superficial BET específica de 0.27 m^2/g y una distribución de tamaño de partícula de $D_{10} = 5.74 \mu\text{m}$, $D_{50} = 10.93 \mu\text{m}$, $D_{90} = 18.72 \mu\text{m}$. Se usaron diversos negros de carbono como aditivos para hacer electrodos de 1.5 mAh/cm², cuyas propiedades se enumeran en la Tabla 3. Las formulaciones que contienen CB-A son comparativas.

Tabla 3

Negro de Carbono (CB)	BET SA	% CB	% CATH	CB/CATH	mAh/g @ 5C
CB-A (1% en peso)	53	1	98	2.003	130.6588
CB-B (0.5% en peso)	180	0.5	98.5	3.384	130.3
CB-C (1% en peso)	160	1	98	6.047	129.1799
CB-B (1% en peso)	180	1	98	6.803	130.6588
CB-D (1% en peso)	580	1	98	21.92	127.5

5 La carga de negro de carbono en el electrodo se normalizó para el área superficial BET y el contenido de peso calculando la relación CB/CATH, como se define en el Ejemplo 2. Se hicieron celdas tipo moneda (2032) con los electrodos y se probaron con ánodo de metal Li para capacidad de rata C de descarga, en las mismas condiciones descritas en el Ejemplo 1.

10 La FIGURA 5 es un gráfico de la capacidad 5C frente a la carga de negro de carbono normalizada en peso y el área superficial BET del material activo, como se discutió anteriormente. De la FIGURA 5, se puede ver que la capacidad total 5C es menor que la de los cátodos que tienen materiales activos de tamaño de partícula pequeño y mediano (Ejemplos 1 y 2, respectivamente), y la tendencia en un amplio rango de relaciones CB/CATH es esencialmente plana dentro de variaciones experimentales. Este resultado indica que ya se ha logrado la percolación eléctrica en el área superficial CB BET más baja y 1 peso % de carga (FIGURA 5), y se logra poca ganancia a una mayor carga de CB y/o BET SA.

Ejemplo 4

15 En este ejemplo, los electrodos se prepararon con una mezcla de materiales activos. Los polvos catódicos de 80% en peso de óxido de cobalto y litio (LCO) en partículas grandes (superficie específica BET de 0.20 m²/g y distribución del tamaño de partícula de D₁₀ = 6.02 μm, D₅₀ = 12.35 μm, D₉₀ = 22.78 μm) se mezclaron con 20 % en peso de partículas de tamaño medio de LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂ del Ejemplo 2. Se usaron varios grados de negro de carbono para hacer electrodos de 3.0 mAh/cm², como se enumera en la Tabla 4 a continuación:

20 Tabla 4

Negro de carbono (CB)	BET SA	% CB	% CATH	CB/CATH	mAh/g @ 3C
CB-A (0.6% en peso)	53	0.6	98.4	1.616	143.7
CB-B (0.6% en peso)	180	0.6	98.4	5.488	144.4
CB-B (0.8% en peso)	180	0.8	98.2	7.332	136.9
CB-B (1.0% en peso)	180	1	98	9.184	130.7
CB-B (1.2% en peso)	180	1.2	97.6	11.066	127.9
CB-B (1.5% en peso)	180	1.5	97	13.918	125.0

25 La carga de negro de carbono en el electrodo se normalizó para el área superficial BET y el contenido de peso calculando la relación CB/CATH, como se define en el Ejemplo 2. Se hicieron celdas tipo moneda (2032) con los electrodos y se probaron con ánodo de metal Li para capacidad de rata C de descarga, en las mismas condiciones descritas en el Ejemplo 1.

La FIGURA 6 es un gráfico de capacidad 3C frente a la carga de negro de carbono normalizada en peso y el área superficial BET del material activo, como se discutió anteriormente. Cuando se traza la capacidad de 3C de los electrodos frente a la relación CB/CATH, parece haber un óptimo de la capacidad en la relación CB/CATH de 3 como en el Ejemplo 2. Sin embargo, hay una tendencia clara de disminución de la capacidad a mayores relaciones CB/CATH. Esto se puede entender a la luz del hecho de que los electrodos en este estudio son dos veces más gruesos que en los ejemplos anteriores.

El rendimiento no está completamente dominado por la conductividad electrónica; La difusión de Li en la capa del electrodo también juega un papel importante. Las FIGURAS 7A y 7B ilustran esquemáticamente materiales de cátodo que comprenden partículas de negro de carbono 12a y 12b, respectivamente, intercalados dentro de partículas de material activo 10a y 10b, respectivamente, en donde la carga de negro de carbono en la FIGURA en 7A (0.6% en peso) es menor que el de la FIGURA 7B (1.5% en peso). Debido a la mayor carga de negro de carbono en el material de la FIGURA 7B, existe una mayor ocupación de huecos existentes entre las partículas 10b de material activo relativamente más grandes. Como consecuencia, la difusión de Li a través de la porosidad del electrodo se ve impedida en mayor medida en la FIGURA 7, y se reduce la capacidad del electrodo a altas tasas de descarga.

Debe interpretarse que el uso de los términos "un" y "una" y "el/la" abarca tanto el singular como el plural, a menos que se indique lo contrario en este documento o se contradiga claramente con el contexto. Los términos "que comprende", "que tiene", "que incluye" y "que contiene" deben interpretarse como términos de final abierto (es decir, que significa "que incluye, pero no se limita a"), a menos que se indique lo contrario. La citación de intervalos de valores en el presente documento solo pretende servir como un método resumido para referirse individualmente a cada valor separado que caiga dentro del intervalo, a menos que se indique lo contrario en este documento, y cada valor separado se incorpora en la especificación como si se citara aquí individualmente. Todos los métodos descritos en el presente documento se pueden realizar en cualquier orden adecuado a menos que se indique lo contrario en el presente documento o se contradiga claramente por el contexto. El uso de cualquiera y todos los ejemplos, o lenguaje de ejemplificación (por ejemplo, "tal como") proporcionado en el presente documento, pretende meramente iluminar mejor la invención y no presenta una limitación en el alcance de la invención a menos que se reivindique lo contrario. Ningún lenguaje en la especificación debe interpretarse como indicativo de cualquier elemento no reivindicado como esencial para la práctica de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de cátodo que comprende:
un material electroactivo basado en iones de litio; y
negro de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m²/g, una proporción de STSA/ BET que varía de 0.5 a 1, y una energía superficial inferior o igual a 10 mJ/m².
2. La formulación de cátodo de la reivindicación 1, en donde el negro de carbono tiene un OAN que varía de 100 a 250 mL/100 g.
3. La formulación de cátodo de la reivindicación 1 o 2, en donde el negro de carbono está presente en una cantidad que varía de 0.1% a 10% en peso, con relación al peso total de la formulación.
4. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el negro de carbono tiene una cristalinidad (I_D/I_G) de al menos 35%, según se determina por espectroscopía Raman.
5. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el material electroactivo tiene un D₅₀ que varía de 1 μm a 10 μm.
6. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el material electroactivo está presente en la formulación de cátodo en una cantidad de al menos 80% en peso, con relación al peso total de la formulación de cátodo.
7. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el negro de carbono está presente en la formulación de cátodo en una cantidad que varía de 3% a 10% en peso, con relación al peso total de la formulación de cátodo.
8. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el material electroactivo se selecciona de:
 - LiMPO₄, en donde M representa uno o más metales seleccionados entre Fe, Mn, Co y Ni;
 - LiM'O₂, en donde M' representa uno o más metales seleccionados entre Ni, Mn, Co, Al, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Zr, Ga y Si;
 - Li (M ")₂O₄, en donde M" representa uno o más metales seleccionados de Ni, Mn, Co, Al, Mg, Ti, V, Cr, Fe, Zr, Ga y Si; y
 - Li_{1+x} (Ni_yCo_{1-y-z}Mn_z)_{1-x}O₂, en donde x varía de 0 a 1, y varía de 0 a 1 y z varía de 0 a 1.
9. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el material electroactivo se selecciona de al menos uno de LiNiO₂; LiNi_xAl_yO₂ en donde x varía de 0.8-0.99, y varía de 0.01-0.2 y x+y=1; LiCoO₂; LiMn₂O₄; Li₂MnO₃; LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄; LiFe_xMn_yCo_zPO₄ en donde x varía de 0.01-1, y varía de 0.01-1, z varía de 0.01-0.2, y x+y+z=1; LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂, en donde x varía de 0.01 a 0.99 y y varía de 0.01 a 0.99; y composiciones de capas de capas que contienen una fase Li₂MnO₃ o una fase LiMn₂O₃.
10. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el material electroactivo se selecciona de al menos uno de Li₂MnO₃; LiNi_{1-x-y}Mn_xCo_yO₂ en donde x varía de 0.01 a 0.99 e y varía de 0.01 a 0.99; LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄; Li_{1+x}(Ni_yCo_{1-y-z}Mn_z)_{1-x}O₂, en donde x varía de 0 a 1, y varía de 0 a 1 y z varía de 0 a 1; y composiciones de capas de capas que contienen al menos una de una fase Li₂MnO₃ y una fase LiMn₂O₃.
11. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el negro de carbono está intercalado homogéneamente con el material basado en iones de litio.
12. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la relación de área superficial de negro de carbono a material electroactivo varía de 1 a 5.
13. Una pasta de cátodo que contiene partículas que comprenden la formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, un aglutinante y un disolvente.
14. Un método de hacer un cátodo, que comprende:
combinar partículas que comprenden negro de carbono, un material electroactivo basado en iones de litio y un aglutinante en presencia de un disolvente para producir una pasta;
depositar la pasta sobre un sustrato; y
formar el cátodo,

en donde el negro de carbono tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m²/g, una proporción de STSA/BET que varía de 0.5 a 1, y una energía superficial menor que o igual a 10 mJ/m².

15. El método de la reivindicación 14, en el que la formación comprende eliminar el disolvente.

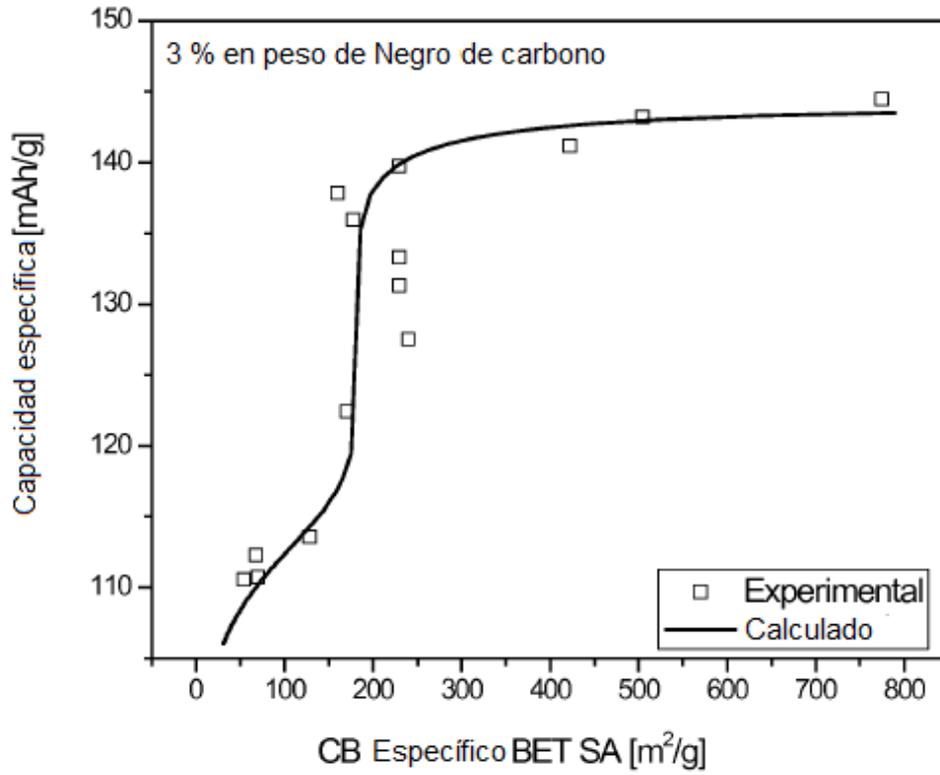


FIG. 1

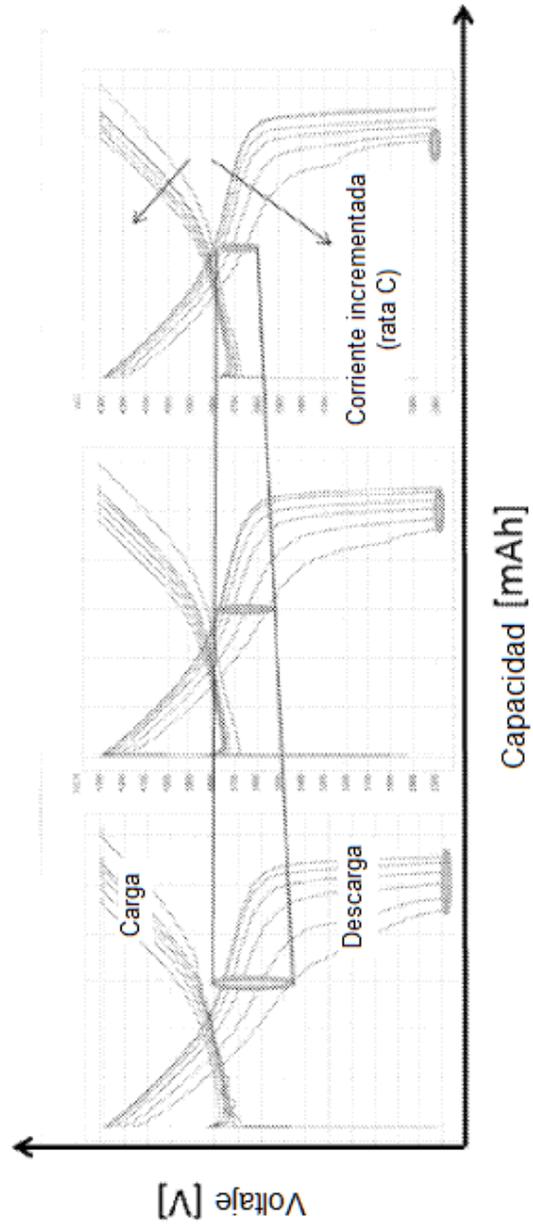


FIG. 2A

FIG. 2B

FIG. 2C

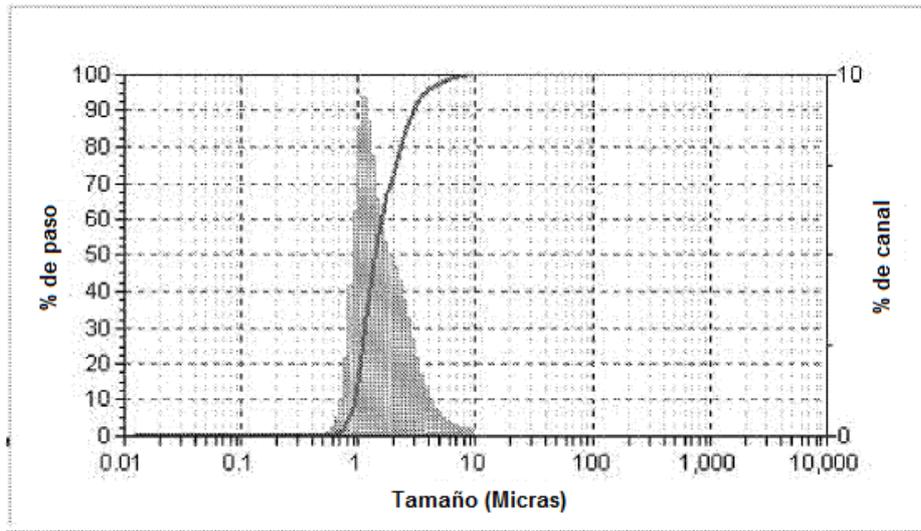


FIG.3

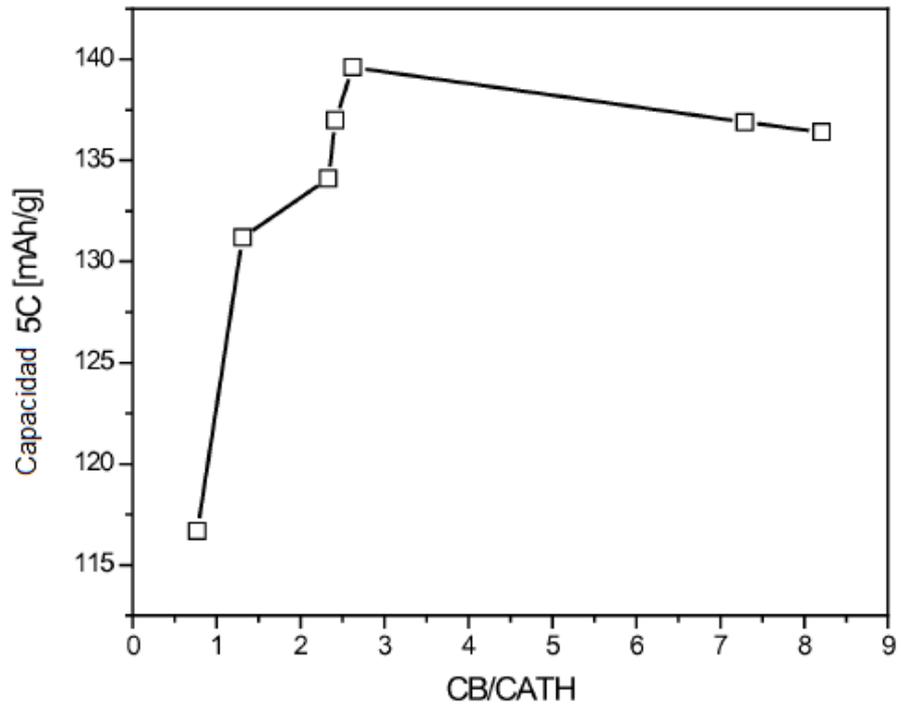


FIG.4

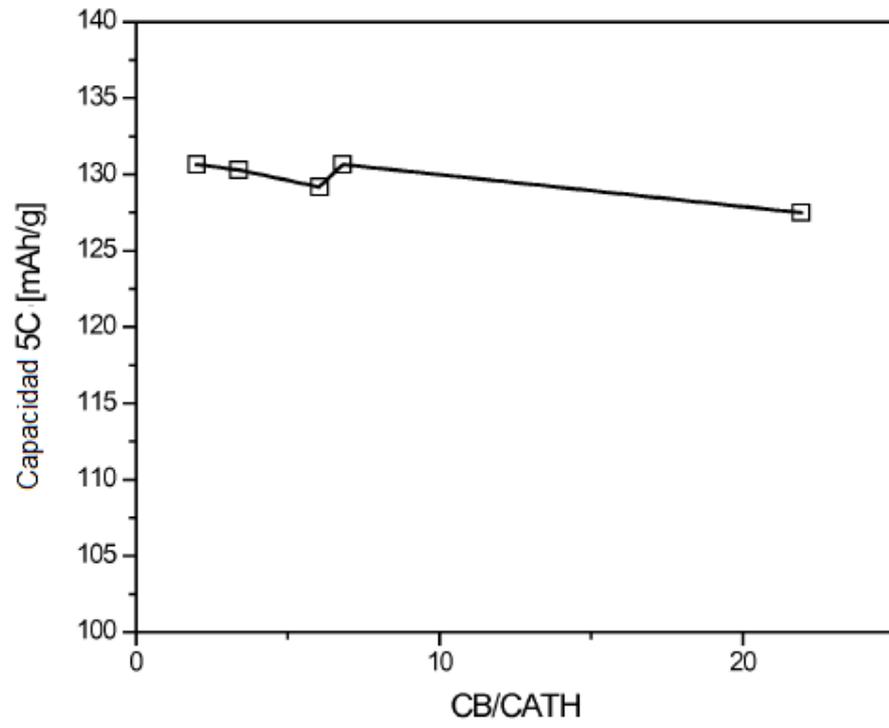


FIG.5

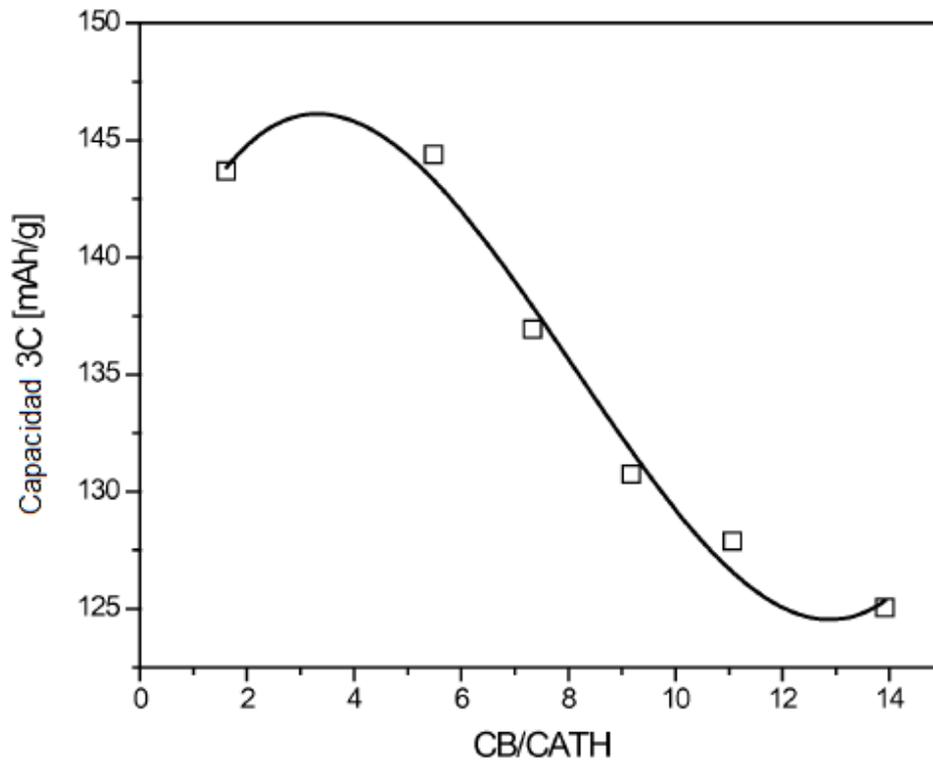
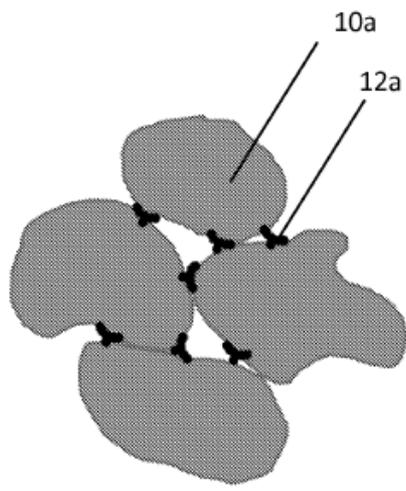
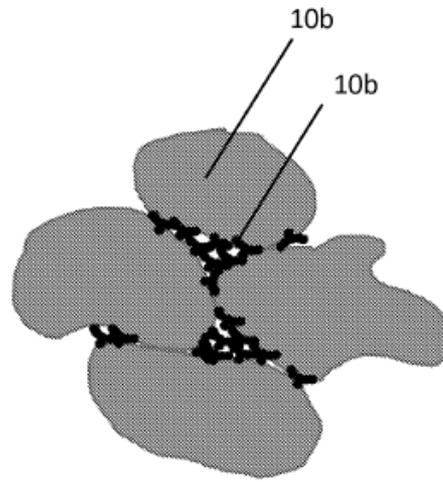


FIG.6



CB_0.6%

FIG.7A



CB_1.5%

FIG.7B