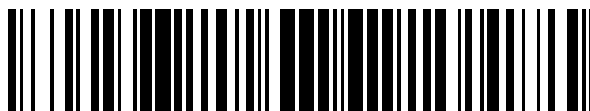


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 693 778**

51 Int. Cl.:

H01M 4/52	(2010.01) H01M 4/36	(2006.01)
H01M 4/50	(2010.01) H01M 4/1391	(2010.01)
H01M 4/136	(2010.01) H01M 4/131	(2010.01)
H01M 4/133	(2010.01) H01M 4/04	(2006.01)
H01M 4/02	(2006.01) H01M 10/0525	(2010.01)
H01M 4/62	(2006.01) H01M 10/052	(2010.01)
H01M 4/58	(2010.01)	
H01M 4/525	(2010.01)	
H01M 4/505	(2010.01)	
H01M 4/485	(2010.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.06.2014** **PCT/US2014/043182**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014** **WO14205215**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2014** **E 14739629 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018** **EP 3011619**

54 Título: **Materiales activos para baterías de iones de litio**

30 Prioridad:

21.06.2013 US 201361837970 P
21.06.2013 US 201361837976 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
13.12.2018

73 Titular/es:

CABOT CORPORATION (100.0%)
2 Seaport Lane Suite 1300
Boston MA 02210-2019, US

72 Inventor/es:

OLJACA, MIODRAG;
BLIZANAC, BERISLAV;
DUPASQUIER, AURELIEN, L.;
WALL, RYAN, C.;
SUSZKO, AREK y
KOEHLERT, KEN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 693 778 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

Materiales activos para baterías de iones de litio

Solicitudes relacionadas

Campo de la invención

- 5 En este documento, se describen formulaciones catódicas que comprenden materiales activos electroactivos y carbonos conductores, para su uso en baterías de iones de litio.

Antecedentes

- 10 La funcionalidad cada vez mayor de los dispositivos electrónicos, que requieren más potencia de procesamiento, pantallas de mayor resolución, más memoria RAM, capacidades inalámbricas, etc., están impulsando más y más demanda de potencia. La miniaturización de estos dispositivos genera un requisito aún mayor para la densidad de energía de los sistemas de almacenamiento de energía. Actualmente, el almacenamiento de energía elegido es la batería de ion de litio, tecnología que muestra la mejor densidad de energía y potencia. Sin embargo, incluso con la tecnología de baterías de ion-Li, ha sido cada vez más difícil mantenerse al día con las tendencias en dispositivos electrónicos de consumo para obtener más potencia y energía en un tamaño más compacto. En el otro extremo del espectro de aplicaciones en términos de tamaño de batería se encuentran las aplicaciones eléctricas e híbridas eléctricas, que de manera similar requieren una potencia y una energía relativamente altas en tamaño compacto y volumen limitado.

De acuerdo con lo anterior, sigue existiendo la necesidad de un desarrollo continuo de nuevas formulaciones de cátodos.

- 20 Resumen

Una realización proporciona una formulación de cátodo que comprende:

un material electroactivo basado en iones de litio que tiene un D_{50} que varía de 1 μm a 6 μm ; y

negro de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m^2/g y un OAN que varía de 150 mL/100 g a 300 mL/100 g.

- 25 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 donde la pasta comprende, además:

un aglomerante; y

un solvente,

en donde el material electroactivo basado en iones de litio tiene un D_{50} que varía de 1 μm a 6 μm ; y

- 30 en donde el negro de carbono tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m^2/g y un OAN que varía de 150 mL/100 g a 300 mL/100 g.

Otra realización proporciona 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 aglomerante en presencia de un disolvente para producir una pasta;

- 35 depositar la pasta sobre un sustrato; y

formar el cátodo,

en donde el material electroactivo tiene un D_{50} que varía de 1 μm a 6 μm , y el negro de carbono tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m^2/g y un OAN que varía de 150 mL/100 g a 300 mL/100 g.

Otra realización proporciona una formulación de cátodo que comprende:

- 40 un primer material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de 1 $\mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5 \mu\text{m}$; y

un segundo material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de 5 $\mu\text{m} < D_{50} \leq 15 \mu\text{m}$;

- 45 en donde la potencia de impulso máxima en W/kg y W/L de la mezcla es superior a la potencia de impulso máxima del primer o segundo material electroactivo individualmente.

Otra realización proporciona una formulación de cátodo que comprende:

un primer material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de $1\ \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5\ \mu\text{m}$; y

- 5 un segundo material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de $5\ \mu\text{m} < D_{50} \leq 15\ \mu\text{m}$; y

en donde la densidad de energía en Wh/kg y Wh/L de la mezcla es más alta que la densidad de energía del primer o segundo material electroactivo individualmente.

Otra realización proporciona una formulación de cátodo que comprende:

- 10 un primer material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de $1\ \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5\ \mu\text{m}$;

un segundo material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de $5\ \mu\text{m} < D_{50} \leq 15\ \mu\text{m}$; y

negro de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m²/g.

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

un aglomerante; y

un solvente,

en donde:

- 20 el primer material electroactivo basado en iones de litio tiene una distribución de tamaño de partícula de $1\ \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5\ \mu\text{m}$;

el segundo material electroactivo basado en iones de litio tiene una distribución de tamaño de partícula de $5\ \mu\text{m} < D_{50} \leq 15\ \mu\text{m}$; y

el negro de carbono tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m²/g.

- 25 Otra realización proporciona 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 aglomerante en presencia de un disolvente para producir una pasta;

depositar la pasta sobre un sustrato; y

formar el cátodo,

- 30 en donde el material electroactivo basado en iones de litio comprende:

un primer material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de $1\ \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5\ \mu\text{m}$; y

un segundo material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de $5\ \mu\text{m} < D_{50} \leq 15\ \mu\text{m}$.

- 35 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una proyección bidimensional esquemática del empaquetamiento cúbico simple de esferas de partículas electroactivas primera y segunda;

La Figura 2 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 diversas muestras de negro de carbono;

- 40 La Figura 3 representa esquemáticamente el proceso de aspersión reactiva y la formación de una partícula sólida a partir de una gotita inicial;

La Figura 4 muestra los patrones de XRD para los polvos resultantes preparados por tecnología de aspersión reactiva (RST) a diferentes temperaturas del reactor usando generación ultrasónica de aerosol y fuente de calor eléctrica en línea;

- La Figura 5A es un gráfico del tamaño del cristal primario en función del tiempo de calcinación;
- La Figura 5B es un gráfico de la capacidad a una rata C/5 en función del tamaño del cristal primario;
- La Figura 6 es una serie de imágenes SEM a diferentes aumentos de material después de la etapa de pirólisis por aspersión (temperatura superior, reactor a 700°C) y después de calcinación adicional (fondo, 750°C durante 4 horas en aire);
- La Figura 7 muestra patrones de XRD de $\text{LiCO}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_2$: a) pulverizados a 700°C, y b) después de la calcinación a 900°C durante 2 horas en aire;
- La Figura 8A es un gráfico de la capacidad de descarga frente a la rata C para electrodos que contienen materiales activos de pequeño y gran tamaño, como se describe en el Ejemplo 2;
- La Figura 8B es un gráfico de la capacidad de voltaje frente a la descarga, como se describe en el Ejemplo 2;
- La Figura 9 muestra los primeros perfiles de voltaje de carga-descarga C/5 y sus derivados (recuadro) de la partícula pequeña (líneas continuas) y materiales activos de partículas grandes (líneas punteadas);
- La Figura 10 muestra (a) curvas de descarga a diferentes ratas para partículas pequeñas y materiales de partículas grandes, y (b) capacidad específica en función de la rata de descarga (rata C);
- Las Figuras 11A y 11B muestran gráficos de energía gravimétricos (10A) y volumétricos (10B) de energía vs. potencia para los materiales de partículas grandes y pequeñas;
- La Figura 12 muestra espectros de impedancia electroquímica de celdas tipo moneda formadas y descargadas con partículas de tamaño grande o pequeño;
- Las Figuras 13A y 13B son gráficos de la potencia de impulso máxima frente al estado de descarga (SOD) igual a 1 - SOC (estado de carga), tanto la masa (Figura 13A, gravimétrica) como el volumen (Figura 13B, volumétrico) normalizados;
- La Figura 14 muestra los espectros XRD de la espinela fusionada a diversas temperaturas (izquierda) y las imágenes SEM correspondientes (derecha);
- La Figura 15 muestra los espectros XRD de los polvos pulverizados capa-capas y después de 900°C/4h de calcinación (izquierda), imágenes SEM correspondientes antes y después de 900°C/4h de calcinación (centro) y distribución del tamaño de partícula (derecha);
- La Figura 16A es una gráfica de voltaje vs. capacidad para el material capa-capas;
- La Figura 16B es una gráfica de voltaje vs. capacidad para la espinela;
- La Figura 16C es una gráfica de voltaje vs. capacidad para el material capa-capas;
- La Figura 16D es una gráfica de energía vs. potencia para el material capa-capas y la mezcla de espinela/capa-capas.
- La Figura 17A es un diagrama de barras que muestra la densidad del electrodo compuesto para los materiales activos de partículas pequeñas y grandes;
- La Figura 17B es un gráfico de energía volumétrica y densidad de potencia de electrodos que comprenden materiales activos de partículas pequeñas y grandes;
- La Figura 18 es un gráfico de la capacidad frente al número de ciclo para materiales activos de partículas grandes y pequeñas;
- La Figura 19 es un gráfico de la densidad del electrodo en función del % en peso del material activo de partículas pequeñas en una mezcla de materiales de partículas pequeñas y grandes, después de un calandrado completo;
- Las Figuras 20A y 20B muestran gráficos de Ragone normalizados en masa (Figura 20A) y normalizados en volumen (Figura 20B) para formulaciones de cátodos de partículas pequeñas y grandes puras y sus mezclas;
- Las Figuras 21A y 21B muestran gráficos de potencia de descarga máxima normalizada en masa (Figura 21A) y normalizada en volumen (Figura 21B) obtenidos a partir de pruebas de HPPC pulsadas en función del Estado de Carga (SOC);
- La Figura 22 es un gráfico de la capacidad de la celda tipo moneda (% de la inicial) como una función del número de ciclo para los materiales activos de partículas grandes y pequeñas y sus mezclas;
- Descripción detallada

Muchas aplicaciones de baterías requieren baterías que proporcionen alta potencia y energía. Sin embargo, en la tecnología de baterías de iones de litio, la potencia y la densidad de energía se optimizan normalmente de dos formas diferentes. La alta densidad de energía se logra típicamente construyendo capas gruesas de electrodos, por ejemplo aumentando la carga de área de materiales activos para minimizar el peso y la contribución de volumen de componentes inactivos como separadores, láminas de colector de corriente, etc. Para maximizar aún más la densidad de los cátodos de material compuesto, las partículas de la fase activa son típicamente grandes, por ejemplo, de aproximadamente 10-25 μm en tamaño. Tales partículas grandes tienen un área superficial de BET N_2 baja de aproximadamente 0.3 m^2/g . Esta morfología es adecuada para un diseño de alta energía y una vida de ciclo prolongada, como resultado de una buena densidad de empaquetamiento en la capa de electrodo compuesto y un área superficial baja sobre la que podrían tener lugar las reacciones secundarias perjudiciales.

Las partículas activas "pequeñas" disponibles comercialmente tienen un tamaño de aproximadamente 2-4.5 μm , dando áreas de superficie N_2 BET correspondientemente más altas de aproximadamente 2.5 m^2/g . Esta área superficial es casi 10 veces mayor que el área superficial de los materiales de tamaño de partícula "grande". En consecuencia, la densidad de empaquetamiento en la capa de electrodo es menor para los materiales de partículas pequeñas. Además, la vida del ciclo, por ejemplo, a temperaturas más altas, no es tan buena como con materiales de cátodo activos que tienen un área superficial de BET N_2 baja. Por lo tanto, para la mayoría de las aplicaciones móviles/portátiles que requieren alta densidad de energía en volúmenes pequeños y restringidos, se emplean comúnmente baterías que comprenden materiales activos de partículas grandes que tienen áreas superficiales de BET N_2 correspondientemente bajas.

Aunque las partículas grandes proporcionan las ventajas indicadas anteriormente, se ha observado que el uso de partículas grandes en capas de electrodos gruesas da como resultado limitaciones de transporte de masa tanto en las fases de electrolito como de partículas sólidas. Para las baterías de iones de litio, el proceso de almacenar y liberar energía durante la carga y descarga de la batería implica la difusión de iones de Li dentro de las partículas sólidas de material activo. Por lo tanto, la movilidad más lenta del litio en materiales de gran tamaño de partículas da como resultado valores más bajos de tasa de descarga (potencia). Teniendo en cuenta que la difusión en estado sólido es típicamente mucho más lenta que la difusión de iones Li^+ en la fase de electrolito, los materiales activos de un tamaño de partícula pequeño son más adecuados para las aplicaciones que demandan potencia.

Se divulgan en el presente documento formulaciones de cátodo que comprende un material electroactivo a base de iones de litio que tiene un D_{50} que va desde 1 μm a 6 μm , y negro humo que tiene una superficie BET de carbono que varía de 130 a 700 m^2/g y un OAN que van desde 150 mL/100 g a 300 mL/100 g. Las formulaciones de cátodo divulgadas acoplan materiales activos con suficiente movilidad de iones de litio para aplicaciones de alta densidad de energía con negros de carbono conductores que ayudan a lograr el máximo rendimiento a la vez que se mantiene un área superficial suficientemente baja para un manejo adecuado durante la fabricación. En una realización, el material electroactivo tiene un D_{50} que varía de 1 μm a 6 μm , tal como un D_{50} que varía de 1 μm a 5 μm .

En una realización, el material electroactivo comprende una mezcla de dos o más materiales (por ejemplo, primer y segundo materiales electroactivos), teniendo cada uno un D_{50} que varía de 1 μm a 6 μm o de 1 μm a 5 μm , o un primer material electroactivo que tiene un D_{50} que varía de 1 μm a 6 μm y un segundo material electroactivo que tiene un D_{50} que varía de 1 μm a 5 μm .

También se ha descubierto que la densidad de potencia y/o la densidad de energía mejoran tras la incorporación de mezclas. En una realización, la mezcla de partículas de cátodo activas pequeñas y grandes mejora la densidad de potencia sin sacrificar la densidad de energía, en donde a menudo se produce una reducción debido a la presencia de partículas pequeñas. En una realización, la potencia de impulso máxima en W/kg y W/L de la mezcla es superior a la potencia de impulso máxima del primer o segundo material electroactivo individualmente. En otra realización, la densidad de energía en Wh/kg y Wh/L de la mezcla es superior a la densidad de energía del primer o segundo material electroactivo individualmente.

También se describen en el presente documento formulaciones de cátodo que comprenden materiales activos que tienen una distribución de tamaño de partícula bimodal. Otra realización proporciona:

un primer material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de $1 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5 \mu\text{m}$; y

un segundo material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de $5 \mu\text{m} < D_{50} \leq 15 \mu\text{m}$.

En una realización, el primer material electroactivo tiene una distribución de tamaño de partícula de $1 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5 \mu\text{m}$, y el segundo material electroactivo tiene una distribución de tamaño de partícula de $6 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 15 \mu\text{m}$. En otra realización, el primer el material electroactivo tiene una distribución de tamaño de partícula de $1 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5 \mu\text{m}$, y el segundo material electroactivo tiene una distribución de tamaño de partícula de $8 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 15 \mu\text{m}$. En otra realización, el primer material electroactivo tiene una distribución de tamaño de partícula de $1 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5 \mu\text{m}$, y el segundo material electroactivo tiene una distribución de tamaño de partícula de $10 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 15 \mu\text{m}$.

En una realización, el radio esférico de la segunda partícula de material electroactivo es menor que o igual a 0.4 el radio de la primera partícula de material electroactivo. La Figura 1 muestra una proyección bidimensional de un empaque cúbico simple de esferas. En este caso, una partícula esférica de radio equivalente a 0.41 radios de partículas esféricas más grandes podrá ocupar el volumen creado por el empaque cúbico simple de esferas más grandes.

En una realización, para la síntesis de la coprecipitación de materiales de cátodo, un límite de tamaño inferior es menor o igual a 4-5 μm , según lo limitado por la etapa de filtración.

En una realización, los materiales electroactivos descritos en este documento (por ejemplo, el primer material electroactivo) tienen un tamaño de poro de menos de 15 nm, por ejemplo, un tamaño de poro que varía de 5 nm a 15 nm o un tamaño de poro que varía de 7 nm a 15 nm. En otra realización, el material electroactivo (por ejemplo, el primer material electroactivo) tiene un volumen total de poro de adsorción de punto único de al menos 0.002 cm^3/g .

Además del componente electroactivo, las formulaciones de cátodo comprenden además aditivos conductores. En la industria de las 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 de la celda), 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 tan bajo como sea posible. Estos dos requisitos antagónicos en la actualidad dan lugar a compensaciones necesarias entre la energía y la densidad de potencia.

Los negros de carbono tienen partículas primarias (nódulos) fusionadas en agregados que podrían aglomerarse adicionalmente. Los parámetros utilizados para describir los negros de carbono incluyen el área superficial, la estructura, la cristalinidad, la pureza, etc. El área superficial generalmente corresponde al tamaño de las partículas primarias y su porosidad: cuanto mayor es el área superficial, más pequeñas son las partículas primarias y los agregados y, por lo tanto, hay más agregados por unidad de peso. Un mayor recuento de agregados por unidad de peso aumenta la probabilidad de contacto entre las partículas de negro de carbono 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.

Sin embargo, el área superficial alta viene con la penalización en muchas otras áreas, tales como reacciones parasitarias facilitadas e impacto negativo en el ciclo y la vida del calandrado. Además, los negros de carbono de alta área superficial también pueden requerir cantidades elevadas de aglomerante (un aislante) y una disminución acompañante en la cantidad del material activo responsable del almacenamiento de energía. Durante la fabricación, los negros de carbono de alta área superficial son típicamente más difíciles de dispersar y pueden dar como resultado una viscosidad incrementada de la suspensión. Para obtener una suspensión pastificable, 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%).

Además, sin desear limitarse 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 2. La Figura 2 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 diversas muestras de negro de carbono. Como se puede ver en la Figura 2, la capacidad específica generalmente aumenta con el área superficial en el rango del área superficial de 130 a 700 m^2/g . El diagrama de la Figura 2 tiene la forma de una curva de percolación típica en donde la transición se produce en el rango de área superficial de aproximadamente 200-300 m^2/g . Se puede observar que en valores de área superficial mayores de 700 m^2/g , la mejora en el rendimiento es insignificante.

En una realización, el negro de carbono tiene un área superficial BET que varía de 130 a 500 m^2/g , tal como una superficie que varía de 130 a 400 m^2/g , de 130 a 300 m^2/g , de 200 a 500 m^2/g , de 200 a 400 m^2/g , o de 200 a 300 m^2/g . El área superficial BET se puede determinar de acuerdo con ASTM-D6556.

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 $\text{mL}/100 \text{ g}$, por ejemplo, un OAN que varía de 50 a 250 $\text{mL}/100 \text{ g}$, de 100 a 250 $\text{mL}/100 \text{ g}$, o de 100 a 200 $\text{mL}/100 \text{ g}$.

En una realización, se puede indicar un mayor grado de grafitización mediante valores de energía superficial más bajos, que son típicamente una medida de la cantidad de oxígeno en la superficie de negro de carbono y, por lo tanto, su hidrofobicidad. La energía superficial se puede medir mediante Sorción Dinámica del Agua. En una realización, el negro de carbono tiene una energía superficial (SE) menor o igual a 10 mJ/m^2 , por ejemplo, menor o igual a 9 mJ/m^2 , menor o igual a 7 mJ/m^2 , menor o igual que a 6 mJ/m^2 , menor o igual a 5 mJ/m^2 , menor o igual a 3 mJ/m^2 , o menor o igual a 1 mJ/m^2 .

En una realización, el negro de carbono tiene un tamaño de cristalito (L_a) de al menos 25 Å, como se determina mediante espectroscopía 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. 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, que se incorpora aquí como referencia. El espectro Raman de carbono incluye dos bandas principales de "resonancia" 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 sp^2 desordenado y la banda G al carbono sp^2 gráfico u "ordenado". Utilizando un enfoque empírico, la relación de las bandas de G/D y la 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 donde 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 30 Å, al menos 35 Å, al menos 40 Å, al menos 45 Å, o al menos 50 Å.

En una realización, un mayor % de cristalinidad (obtenido a partir de mediciones 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 por espectroscopía Raman, por ejemplo, un % de cristalinidad de al menos 38%, o al menos 40%.

En una realización, el negro de carbono es un negro de carbono tratado térmicamente. El "tratamiento térmico" del 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 aquel en donde se formó el negro de carbono. Las condiciones inertes incluyen, pero no se limitan a, una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno, argón y similares. En una realización, el tratamiento térmico de los negros de carbono en condiciones inertes, como se describe en el presente 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.

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 .

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 fluctúa la temperatura hacia arriba o hacia abajo, ya sea de manera continua o escalonada.

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 tiempos periodos de 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.

En una realización, el material electroactivo (por ejemplo, una suma del primer y segundo materiales electroactivos) está presente en la formulación del cátodo en una cantidad de al menos 80% en peso, por ejemplo, una cantidad de al menos 90%, una cantidad que varía de 80% a 99%, o una cantidad que varía de 90% a 99% en peso, con relación al peso total de la formulación de cátodo.

Para las mezclas, en una realización, el segundo material electroactivo está presente en una cantidad que varía desde 10% en peso hasta 50% en peso, con relación al peso total del material electroactivo (por ejemplo, la suma del primer y segundo materiales electroactivos).

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 entre 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.

5 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 e y varía de 0.01 a 0.99; y composiciones de capa-capa que contienen una fase de Li_2MnO_3 o una fase de LiMn_2O_3 .

10 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 e 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 capa-capa que contienen al menos una de una fase de Li_2MnO_3 y una fase de LiMn_2O_3 .

15 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 baja capacidad de carga y rata de descarga, lo que les hace perder su ventaja energética incluso a ratas de descarga moderadas de 2C. Otro inconveniente de estos materiales es que muestran una amplia oscilación de voltaje de 4.8 a 2.0V durante la descarga.

20 Por consiguiente, una realización proporciona una mezcla de materiales activos que comprende: una espinela de Mn dopada con níquel, que tiene una tensión de descarga alta y plana 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 capa-capa contiene una fase de Li_2MnO_3 o LiMn_2O_3 , y mezclas de las mismas.

25 En una realización, el material electroactivo comprende un primer material electroactivo que tiene un D_{50} que varía de 1 μm a 5 μm y un segundo material electroactivo que tiene un D_{50} que varía de 1 μm a 6 μm , en donde:

el primer material electroactivo tiene la fórmula $\alpha\text{Li}_2\text{MnO}_3:(1-\alpha)\text{LiMO}_2$, en donde α varía de 0.1 a 0.9 y M es uno o más metales seleccionados entre Mn, Ni y Co; y

el segundo material electroactivo tiene la fórmula $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$.

30 En una realización, la formulación de cátodo comprende además un aglomerante. Los materiales aglomerantes 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), poliimidas y aglomerantes hidrosolubles tal como óxido de poli(etileno), poli(alcohol vinílico) (PVA), celulosa, carboximetilcelulosa (CMC), almidón, hidroxipropilcelulosa, celulosa regenerada, polivinilpirrolidona (PVP) y copolímeros y mezclas de los mismos. Otros aglomerantes posibles incluyen polietileno, polipropileno, terpolímero de etileno-propileno-dieno (EPDM), EPDM sulfonado, caucho de estirenobutadieno (SBR), fluorocaucho y copolímeros y mezclas de los mismos.

35 En una realización, los materiales activos se preparan mediante tecnología de aspersión reactiva (RST). En una realización, la tecnología de aspersión reactiva se realiza como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 6,770,226. En este documento se describen otros métodos para realizar RST. La tecnología de aspersión reactiva combina el procesamiento en fase líquida y el estado sólido. La Figura 3 representa esquemáticamente el proceso de aspersión reactiva y la formación de una partícula sólida a partir de una gotita inicial. El procesamiento comienza con una formulación líquida que contiene reactivos disueltos o suspendidos, que actúan como precursores del producto final o como soportes. El líquido ("suministro de líquido"), junto con un gas ("alimentación de gas"), luego se alimenta a una unidad de atomización en donde el líquido se convierte en un aerosol. La corriente de gas que contiene el aerosol se calienta luego en una unidad de procesamiento de fase gaseosa para efectuar la conversión física y química de las gotitas al polvo final. La Figura 3 muestra el cambio de fase de líquido a estado sólido durante el transcurso del aumento de temperatura/tiempo (gotita inicial $\rightarrow$ partícula de sal seca $\rightarrow$ partícula amorfa $\rightarrow$ partícula nanocristalina $\rightarrow$ partícula policristalina $\rightarrow$ partícula de monocristal). El polvo final se separa de la corriente de gas usando métodos convencionales de recolección de polvo ("recolección"), dejando solo un efluente gaseoso (no se debe eliminar el efluente líquido). La microestructura final del polvo ("producto") y la composición dependen del tiempo de residencia, la temperatura, la naturaleza reactiva de los componentes de las gotitas y la composición del gas. La evolución física y/o química de las partículas puede detenerse en cualquier etapa apagando los medios de reacción, permitiendo el uso de este proceso para producir una amplia variedad de materiales y composiciones combinadas con microestructuras y morfologías únicas.

55 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 que tiene un D_{50} que varía de 1 μm a 6 μm ; y

negro de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m²/g y un OAN que varía de 150 mL/100 g a 300 mL/100 g.

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

- 5 un material electroactivo basado en iones de litio que tiene un D₅₀ que varía de 1 µm a 6 µm; y

negro de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m²/g y un OAN que varía de 150 mL/100 g a 300 mL/100 g; y

un aglomerante

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

un primer material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de 1 µm ≤ D₅₀ ≤ 5 µm;

un segundo material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de 5 µm < D₅₀ ≤ 15 µm; y

- 15 negro de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m²/g.

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

un primer material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de 1 µm ≤ D₅₀ ≤ 5 µm;

- 20 un segundo material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de 5 µm < D₅₀ ≤ 15 µm;

negro de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m²/g; y

un aglomerante.

- 25 En una realización, la formulación de cátodo puede tomar la forma de una pasta o suspensión en donde el material electroactivo y el negro de carbono en partículas 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 del 10%, menos del 5%, menos del 3% o menos del 1% de agua o disolvente.

- 30 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 aglomerante también se entremezcla homogéneamente con el negro de carbono y el material electroactivo.

Otra realización comprende un método para hacer un cátodo, que comprende:

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

depositar la pasta sobre un sustrato; y

formar el cátodo,

en donde el material electroactivo tiene un D₅₀ que varía de 1 µm a 6 µm, y el negro de carbono tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m²/g y un OAN que varía de 150 mL/100 g a 300 mL/100 g.

- 40 Otra realización comprende 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 aglomerante en presencia de un disolvente para producir una pasta;

depositar la pasta sobre un sustrato; y

formar el cátodo,

- 45 en donde el material electroactivo basado en iones de litio comprende:

un primer material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de $1 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5 \mu\text{m}$; y

un segundo material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de $5 \mu\text{m} < D_{50} \leq 15 \mu\text{m}$.

- 5 En una realización, la una realización, la pasta es el producto de la combinación de partículas que comprenden material electroactivo con negro de carbono y aglomerante 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, agrietamiento) 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.

- 10 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 batido, agitación, etc. Las partículas se pueden formar *in situ* o añadir como partículas ya formadas que tienen los tamaños de dominio descritos en este documento. "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.

- 15 En una realización, el método comprende depositar la pasta sobre un sustrato, tal como 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 la lámina de cátodo depositado/Al a las dimensiones deseadas, opcionalmente seguido de calandrado.

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

un aglomerante; y

- 25 un solvente,

en donde el material electroactivo tiene un D_{50} que varía de $1 \mu\text{m}$ a $6 \mu\text{m}$, y el negro de carbono tiene un área superficial BET que varía de 130 a $700 \text{ m}^2/\text{g}$ y un OAN que varía de 150 mL/100 g a 300 mL/100 g.

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

un aglomerante; y

un solvente,

en donde:

- 35 el primer material electroactivo basado en iones de litio tiene una distribución de tamaño de partícula de $1 \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5 \mu\text{m}$;

el segundo material electroactivo basado en iones de litio tiene una distribución de tamaño de partícula de $5 \mu\text{m} < D_{50} \leq 15 \mu\text{m}$; y

el negro de carbono tiene un área superficial BET que varía de 130 a $700 \text{ m}^2/\text{g}$.

- 40 Otra realización proporciona una pasta de cátodo que consiste esencialmente en o que consiste en los materiales electroactivos basados en el ion litio, el negro de carbono, el aglomerante y el disolvente.

- 45 Una realización proporciona un cátodo que comprende la formulación de cátodo. El cátodo puede comprender además un aglomerante 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 $10 \mu\text{m}$, por ejemplo, un espesor de al menos $30 \mu\text{m}$. Otra realización proporciona una celda electroquímica que comprende el cátodo, tal como una batería de iones de litio.

En una realización, una celda electroquímica que comprende los materiales de cátodo dados a conocer proporciona una o más mejoras seleccionadas entre rendimiento de potencia, rendimiento energético, inercia hacia la oxidación de la corrosión del carbono, inercia hacia la oxidación de carbono y/o electrolito y comportamiento de percolación mejorado.

- 50 **Ejemplos**

Ejemplo 1

Este Ejemplo describe la preparación de $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ mediante tecnología de aspersión reactiva, como se describe en la Patente de los Estados Unidos No. 6,770,226. Los precursores fueron $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ (proveedor) y nitrato de Mn. Las soluciones se atomizaron usando un generador de aspersión ultrasónica sumergido de 1.65 MHz o boquillas de asistencia de aire para producir gotitas que eran transportadas por un gas portador a un reactor de alta temperatura que puede calentarse interna o externamente. La temperatura del reactor varió de 600°C a más de 1500°C al controlar la energía y el diseño de la entrada del reactor. Los tiempos de residencia en la zona del reactor variaron de <100 ms a ~10 seg. La solución global de carga de sólidos de los componentes de níquel, cobalto, manganeso y litio fue de 5% en peso. Los polvos de material activo producidos de esta manera se trataron alternativamente a una temperatura de 900°C durante 4 h bajo atmósfera de aire.

La estructura cristalina de los polvos sintetizados se llevó a cabo usando difracción de rayos X (XRD, instrumento Bruker D-8 Advance) usando radiación de Cu-K α filtrada con Ni a 40 kV/40 mA, dentro de un rango de 10-90 grados 2-theta. El análisis se realizó utilizando el software TOPAS y el método de refinamiento de la estructura de Rietveld.

La morfología del polvo se estudió utilizando microscopía electrónica de barrido (Hitachi S-5200 SEM por emisión de campo), generalmente operada a un voltaje de aceleración de 2.0 kV, acoplado con un sistema PGT EDS y software PGT Spirit para mapeo elemental y EDS.

El área superficial BET y la porosidad de cada muestra se midieron mediante ciclos multipunto de adsorción/desorción de nitrógeno en un aparato Micromeritics Tristar 3000. Cada muestra se desgasificó primero en vacío a 200°C durante 2 horas. Se utilizó un gas UHP N $_2$ en la medición.

Se realizaron análisis de distribución de tamaño de partícula en el analizador de tamaño de partícula BlueWave. Se mezcla una muestra (0.20 g) con 50 ml de agua desionizada y 3 gotitas de surfactante Darvan C. La solución resultante se somete a ultrasonido durante 3 minutos con un Branson 450 antes de la carga.

A menos que se describa lo contrario, las suspensiones de electrodos se dispersaron en NMP usando un molino SPEX con dos medios de zirconia durante 30 minutos. Los electrodos se secaron a 80°C durante ~15 minutos, luego al menos 4 horas a 100°C bajo vacío antes del ensamble de la celda tipo moneda en una cabina con guantes llena con Ar (MBraun). Se usó una carga de masa constante de 9 mg/cm 2 correspondiente a una carga de capacidad de ~1.5 mAh/cm 2 para todas las mediciones electroquímicas presentadas en este documento. Los electrodos se calandrarón hasta un grosor de ~40 micras, dando como resultado una porosidad del 15-20%. Se probaron discos de cátodo calandrados de 15 mm en celdas 2032 tipo moneda (Hosen) vs. ánodo de litio. Se usaron el separador de fibra de vidrio Whatman GF/D y el electrolito EC-DMC-EMC-VC1%, LiPF $_6$ 1M (Novolyte, <20 ppm agua).

Las capacidades de carga/descargas iniciales de las muestras se midieron a través de un ciclo en el rango de potencial de 2.8-4.3 V a una densidad de corriente constante de 0.2 C. La capacidad frente a las curvas de corriente se generó con carga de corriente constante de C/2 y voltaje constante de 4.3V con corte de corriente de C/50, y ratas de descarga de C/5, C/2, 1C, 2C, 5C y en algunos casos 10C, 15C, 20C. Los rendimientos del ciclo de los polvos de cátodo a una temperatura elevada de 60°C se midieron a una densidad de corriente constante de 0.5 C. Se realizaron mediciones de impedancia electroquímica en las celdas tipo moneda con un EG&G 2273 usando el software PowerSine, en el 1MHz-10 mHz rango y amplitud de señal de 10 mV.

La Figura 4 muestra patrones de XRD para los polvos resultantes preparados por RST a diferentes temperaturas de reactor usando generación ultrasónica de aerosol y fuente de calor eléctrica en línea. Para los polvos fabricados a una temperatura del reactor más baja (450°C), la descomposición de los precursores de nitrato era incompleta y una cantidad significativa de los precursores permanecía sin descomponerse tal como se determinó por análisis TGA (no mostrado). Los polvos también se convirtieron solo parcialmente en la fase de cristal correcta, y se asemejaban más a una fase de sal de roca en lugar de la fase de capas de cristal. Para muestras hechas a temperaturas de reactor más altas, el análisis de XRD y el refinamiento de Rietveld indican una fase de $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ pura sin picos de óxidos individuales. Según el análisis de Rietveld, los materiales fabricados por RST pertenecen al grupo espacial R-3m con parámetros reticulares $a = 2.863 \text{ \AA}$, $c = 14.234 \text{ \AA}$ y un tamaño medio de grano (desde XRD) que varía desde 46 nm para materiales fabricados a temperatura del reactor de 700°C hasta 265 nm para polvos fabricados a 1000°C.

Los polvos preparados por RST tenían una morfología que consistía en partículas esféricas porosas formadas por aglomeración de agregados de partículas más pequeñas de 20-50 nm de tamaño. El tamaño de partícula durante el proceso de RST se puede controlar mediante la concentración de la solución, el tamaño de la gotita y otros parámetros del proceso. Cada gotita se convertirá en una partícula y se estableció una correlación simple entre las condiciones del proceso y la distribución final del tamaño de partícula. Los resultados de la caracterización física de los materiales pulverizados (después del paso RST) se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1

Pirólisis aspersión a	N ₂ BET SA	Volumen de poro N ₂ BET (punto único)	volumen D _{medio}	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
	m ² /g	cc/g	micrones	micrones	micrones	micrones
450°C	23.5	0.054	1.704	0.585	1.293	3.364
700°C	72.7	0.191	1.518	0.482	1.240	2.904
900°C	31.8	0.141	1.444	0.322	1.174	2.884
1000°C	20.5	0.106	1.126	0.252	1.064	1.984

En todo el rango de temperatura del reactor, el área superficial varió de 20 a 70 m²/g. De la Tabla 1, se puede ver que las partículas esféricas resultantes mostraron cantidades significativas de porosidad interna por el volumen total de poro a partir de mediciones de adsorción de N₂ BET de punto único. Todas las muestras tenían un tamaño de partícula inferior a 4-5 µm, que es el límite inferior típico de un proceso de coprecipitación conocido en la técnica. En general, las temperaturas más altas dieron como resultado un aumento de la densificación de las partículas (como se muestra esquemáticamente en la Figura 1) y una reducción en el tamaño de las partículas y la porosidad interna como se muestra en la Tabla 1.

La cristalinidad de los polvos podría mejorarse aumentando la temperatura del reactor y el tiempo de residencia, abriendo potencialmente la posibilidad de un proceso de fabricación continuo de una etapa utilizando tecnología de aspersión reactiva. Uno de los atributos generales del proceso RST es una mezcla íntima y homogénea de precursores (incluido el litio) a nivel atómico. Los componentes elementales están muy cerca el uno del otro, por lo tanto, no requieren largos pasos de tratamiento térmico para superar la lenta difusión en estado sólido. Se espera que esta característica de los materiales fabricados con RST resulte en un acortamiento del paso de tratamiento térmico en los casos en que se necesita un tratamiento térmico posterior. Además, la etapa de postratamiento opcional puede realizarse típicamente a temperaturas mucho más bajas debido a la mezcla de elementos a nivel atómico y a las trayectorias de difusión cortas. En la Figura 5A se muestra el efecto del tiempo de calcinación y la temperatura de calcinación sobre el tamaño de los cristales primarios.

Una correlación entre el tamaño del cristal primario y la capacidad de litio reversible a una rata de C/5 se muestra en la Figura 5B. Se descubrió que la capacidad electroquímica C/5 de los polvos electroactivos aumenta con el tamaño de los cristales hasta un valor de ~165 mAh/g para el tamaño del cristal de ~200 nm, pero no se observaron mejoras adicionales a un tamaño de cristal mayor. El tamaño óptimo de los cristales primarios varió de 180-220 nm para los cuales la capacidad reversible se maximizó a ~165 mAh/g.

La Figura 6 muestra imágenes SEM con diferentes aumentos de material después de la etapa de pirólisis por aspersión (arriba, temperatura de reactor 700°C) y después de calcinación adicional (abajo, 750°C durante 4 horas en aire). Como se puede ver en la Figura 6, el tamaño y la morfología de partícula se mantuvieron prácticamente sin cambios después de la etapa opcional posterior al tratamiento, lo que abre la posibilidad de morfologías de polvo únicas. Las imágenes SEM de mayor aumento revelan que los agregados más pequeños dentro de la partícula eran más cristalinos después del paso posterior al tratamiento. Cuando se llevó a cabo la calcinación a 900°C, se alcanzó un tamaño de cristal deseable después de solo 2-4 horas, estableciendo el beneficio de RST de reducir significativamente el tiempo posterior al tratamiento.

La Figura 7 muestra patrones de XRD de LiCo_{0.33}Mn_{0.33}Ni_{0.33}O₂: a) pulverizados a 700°C, y b) después de la calcinación a 900°C durante 2 horas en aire. Los picos teóricos de XRD se muestran junto al eje x. La Figura 7 indica que la fase cristalina correcta se logró después del paso RST. El postratamiento, por lo tanto, dio como resultado solo una mejora en la cristalinidad a través del crecimiento del cristal primario. No se detectaron impurezas cristalinas de ningún tipo después del tratamiento posterior. La relación Co:Mn:Ni fue virtualmente 1 con diferencias de coeficientes de +/- 0.01.

En la Tabla 2 se muestran las propiedades físicas básicas de los materiales pulverizados a 700°C de temperatura del reactor antes y después del postratamiento a 900°C durante 4 horas en aire. Para comparación, se proveen también las propiedades de los polvos fabricados por el método de coprecipitación.

Tabla 2

Material	N ₂ BET SA	Volumen de poro de adsorción N ₂ BET de punto único	D ₁₀	D ₅₀	D ₉₀
	m ² /g	cc/g	micrones	micrones	micrones
Asperjado a 700°C	72.7	0.191	0.48	1.24	2.90
Postratado a 900°C durante 4 horas en aire	2.05	0.0065	1.14	2.66	4.87
Coprecipitación	0.27	0.0013	5.74	10.93	18.72

El área superficial de material pulverizado (72.7 m²/g) se redujo a 2.05 m²/g después de la calcinación a 900°C en aire durante 4 horas. El tamaño de partícula aumentó algo, pero la morfología en general se mantuvo muy similar a la morfología del polvo inicial tal como se pulverizó. Como se muestra previamente en la Figura 5A, la calcinación a alta temperatura dio como resultado un aumento en el tamaño del cristal primario, que también reduce la porosidad interna dentro de los aglomerados esféricos. Después del tratamiento térmico adicional a 900°C durante 4 horas, la porosidad se redujo a solo el 3% de la porosidad del polvo inicial después del paso del proceso RST. Sin embargo, la porosidad resultante es casi cinco veces mayor que la porosidad total (es decir, volumen de poro) para el polvo de LiCo_{0.33}Mn_{0.33}Ni_{0.33}O₂ obtenido mediante el método de coprecipitación.

Sin querer limitarse a ninguna teoría, se puede esperar que un aumento en el área superficial (electroquímicamente activa) combinada con la porosidad interna dé como resultado una cinética de reacción y transporte de masa facilitados (es decir, conductividad iónica). Los poros internos pueden actuar como "autopistas" para el electrolito haciéndolo accesible a toda el área superficial electroquímicamente activa a tasas significativamente más rápidas que si el transporte de Li tuviera lugar a lo largo de la fase sólida (es decir, en partículas grandes, no porosas).

Ejemplo 2

Este ejemplo proporciona una comparación entre electrodos que comprenden materiales activos de partículas pequeñas frente a materiales activos de partículas grandes. Debido a que el área superficial del material en partículas pequeñas es casi 10 veces mayor que el área superficial del material en partículas grandes, se creía que tales electrodos darían como resultado una menor densidad de empaque en la capa del electrodo y una vida útil más baja especialmente a temperaturas más altas.

El material activo de partículas pequeñas utilizado en este ejemplo fue un polvo de fórmula LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.33}O₂ obtenido por el método descrito en el Ejemplo 1, en donde el procesamiento de RST se realizó a 700°C y se sometió a tratamiento posterior a 900°C en aire durante 4 horas. El material en partículas grandes se hizo por coprecipitación convencional, disponible comercialmente. La Tabla 3 enumera las propiedades de tamaño y superficie para materiales de tamaño de partícula grande y pequeño:

Tabla 3

material activo	N ₂ BET SA (m ² /g)	D _{mv} (μm)	D ₅₀ (μm)	D ₉₅ (μm)
"grande"	0.3	1.2	11	22
"pequeño"	2.5	2	1.7	4.5

Ambas morfologías se probaron de forma independiente para determinar su rendimiento inicial. El rendimiento electroquímico se evaluó en la configuración de celdas tipo moneda 2032. El electrodo de trabajo/cátodo consistió en material activo (AM), aglomerante (PVDF) y negro de carbono (CB, LITX200H™, disponible de Cabot Corporation) en la relación dada en la Tabla 4 a continuación. La carga del cátodo fue de 1.5 mAh/cm², suponiendo una capacidad de 150 mAh/g de material electroactivo. El contraelectrodo era metal Li. En la Tabla 4 se proporcionan detalles adicionales de la formulación del electrodo y la configuración de la prueba electroquímica.

Tabla 4

Configuración de celda	Celda tipo moneda 2032
Ánodo	Li-Metal
Cátodo	AM:CB:Aglomerante = 94:3:3 (pequeño); 98:1:1 (grande)
Carga del cátodo	1.5 mAh/cm ²
Electrolito	EC-DMC-EMC (1:1:1); VC 1%, 1M LiPF ₆
Temperatura	25°C

La Figura 8A es un gráfico de la capacidad de descarga frente a la rata C para electrodos que contienen materiales activos de tamaño pequeño y grande. La Figura 8B es un diagrama de voltaje frente a la capacidad de descarga. Como puede verse a partir de las Figuras 8A y 8B, los cátodos que comprenden materiales activos de partículas pequeñas proporcionan un mejor rendimiento de potencia.

La figura 9 muestra los primeros perfiles de tensión de descarga de carga C/5 y sus derivados (recuadro) de la partícula pequeña (líneas continuas) y materiales activos de partículas grandes (líneas discontinuas). El perfil de voltaje C/5 del material activo de partículas pequeñas es similar al del material en partículas grandes, pero con una capacidad más alta, típicamente en el rango de 165-168 mAh/g frente a 159-160 mAh/g para el material en partículas grandes. La derivada de los perfiles de voltaje es similar, con un par de picos reversibles por debajo de 4V contra Li⁺/Li, lo que indica que el mismo par redox (Ni²⁺/Ni⁴⁺) está activa en ambos casos.

La Figura 10 muestra (a) curvas de descarga a diferentes ratas para materiales en partículas pequeñas y partículas grandes, y (b) capacidad específica en función de la rata de descarga (rata C). La carga de fase activa fue de 1.5 mAh/cm². La forma de las curvas es similar para ambos materiales, incluido un perfil de voltaje similar en las etapas iniciales de intercalación de Li en el material activo. Esto indica una resistencia similar al flujo de electrones y además confirma que la carga óptima del aditivo conductor depende de la morfología del material activo. Las diferencias en las curvas de polarización entre los dos se amplifican en las últimas etapas de descarga, predominantemente bajo la influencia de las limitaciones de transporte de masa en la capa del electrodo. La gráfica de la capacidad frente a C (b) muestra el beneficio de los materiales de partículas pequeñas. Mientras que la capacidad de 137 mAh/g a una rata de descarga de 10C se mantiene en electrodos que utilizan materiales de partículas pequeñas, los materiales de partículas grandes a la misma carga de electrodos solo entregan 97 mAh/g. Por lo tanto, se logra una mejora superior al 40% con el material en partículas pequeñas.

Las Figuras 11A y 11B muestran gráficos de energía gravimétrica (11A) y volumétrica (11B) de Ragone frente a potencia para materiales de partículas grandes y pequeñas. En base a la gráfica de Ragone normalizada en masa de la Figura 11A, el material en partículas pequeñas muestra una densidad de energía superior en todo el rango de potencia. El volumen de energía normalizada y la densidad de potencia también dependen de la densidad del electrodo, lo que a su vez depende de la función de las propiedades de empaquetado del material activo en polvo. Debido a que las partículas más pequeñas dan como resultado una reducción en la densidad del electrodo, bajo una presión de calandrado similar se logró la densidad del electrodo de 2.95 g/cc con el material en partículas pequeñas, comparada con 3.52 g/cc obtenida con el material en partículas grandes.

A partir del diagrama de Ragone normalizado en volumen de la Figura 11B, se puede ver la penalización por baja densidad del electrodo a baja potencia. Sin embargo, a mayor potencia, la brecha en la densidad de energía se reduce y por encima de un determinado valor, se cierra por completo. Después de ese punto, los materiales de partículas pequeñas y grandes tienen una densidad de energía volumétrica similar. Esta tendencia demuestra el beneficio de las partículas pequeñas de fase activa en aplicaciones de alta potencia. Cuando se requiere una potencia de descarga muy alta, una mejora en la capacidad de rata de las partículas pequeñas compensa la menor densidad de empaquetamiento, lo que resulta en energía volumétrica y densidad de potencia a la par con partículas grandes de fase activa, mientras que ofrece casi 50% de mejora en la densidad de energía gravimétrica. La densidad del electrodo más baja es también una evidencia indirecta de una mayor porosidad del electrodo en materiales en partículas pequeñas responsables de una mejor retención de capacidad a una alta corriente de descarga.

La Figura 12 muestra los espectros de impedancia electroquímica de las celdas tipo moneda formadas y descargadas con partículas grandes o pequeñas medidas en un rango de frecuencia de 1 MHz a 1 MHz con una amplitud de señal de 10 mV (área de celda tipo moneda = 1.77 cm²). En el estado de descarga, se pueden observar tres características principales: (1) una intercepción de alta frecuencia con el eje real, que es indicativa de resistencia a electrolitos (una

constante idéntica para ambas celdas tipo moneda) más resistencia electrónica del electrodo, y una carga semicircular de transferencia, que es indicativa de la cinética de transporte de masa a través del electrodo; (2) a frecuencias más bajas, se observa difusión de Warburg y luego capacidad de doble capa, que refleja la naturaleza de bloqueo de los electrodos en estado descargado; en el caso de materiales activos de partículas pequeñas, se observa una mayor resistencia electrónica porque las partículas más pequeñas tienen mayor número de conexiones entre partículas; y (3) se observa una menor resistencia a la transferencia de carga, atribuida a la difusión iónica más rápida de los iones de litio dentro de las partículas porosas más pequeñas fabricadas por RST. La última característica da como resultado la mayor capacidad de rata de descarga observada con los materiales activos de partículas pequeñas.

Las Figuras 13A y 13B son gráficos, obtenidos a partir de una prueba HPPC, de la potencia de impulso máxima frente al estado de descarga (SOD) igual a 1 - SOC (Estado de Carga), normalizados tanto la masa (13A, gravimétrico) como el volumen (13B, volumétrico). La prueba HPPC se realizó como se describe en el "Battery Test Manual for Plug-In Hybrid Electric Vehicles", Revisión 0 (marzo de 2008) publicada por el U.S. Department of Energy, Vehicle Technologies Program. El pulso de descarga fue de 5C durante 10 segundos, mientras que el pulso de carga fue de 3.75C durante 10 segundos de duración. De las Figuras 13A y 13B, se puede ver que los materiales activos de partículas pequeñas son superiores en la entrega de energía desde la celda en todo el rango del estado de descarga (SOD). El proceso de almacenamiento y liberación de energía durante la carga y descarga de la batería implica la difusión de Li dentro de las partículas sólidas de material electroactivo. Teniendo en cuenta que la difusión en estado sólido es típicamente mucho más lenta que la difusión de iones Li^+ en la fase de electrolito, esto hace que los materiales activos de partículas pequeñas sean más adecuados para aplicaciones que demandan potencia.

Ejemplo 3

Este Ejemplo describe materiales activos que comprenden espinelas de Mn dopadas con níquel, composiciones ricas en Mn en capa-capa y sus mezclas. Todos los polvos se prepararon a partir de una solución acuosa de precursores de nitrato de Co, Ni, Mn y Li a través de RST, como se describe en este documento.

La espinela tal como se pulveriza consiste en partículas esféricas de $\sim 1.5 \mu\text{m}$ de diámetro D_{50} , y un área superficial BET de $45 \text{ m}^2/\text{g}$. La calcinación se realizó en aire a $750^\circ\text{C}/2 \text{ h}$, u $800^\circ\text{C}/6 \text{ h}$, luego $600^\circ\text{C}/8 \text{ h}$, o $900^\circ\text{C}/8 \text{ h}$, luego $600^\circ\text{C}/4 \text{ h}$. En la calcinación en dos pasos, el segundo paso está destinado a recuperar el oxígeno perdido a temperatura más alta con el fin de prevenir la formación de espinela deficiente en oxígeno. El lado izquierdo de la Figura 14 muestra los espectros XRD de la espinela fusionada a diversas temperaturas. El lado derecho de 14 muestra las imágenes SEM correspondientes. La Figura 14 muestra que la fase de espinela pura se obtiene directamente como se pulveriza a 750°C , pero la cristalinidad se mejora significativamente por calcinación. El refinamiento Rietveld de una muestra fusionada a $900^\circ\text{C}/8\text{hr}$ luego a $600^\circ\text{C}/4\text{hr}$ indica un tamaño de cristal primario de 187 nm , y un parámetro de red $a = 8.171 \text{ Angstroms}$. El área superficial BET cae a $0.71 \text{ m}^2/\text{g}$ a la temperatura de calcinación de 900°C . La observación por SEM de las partículas a diversas temperaturas de calcinación revela que la morfología esférica se conserva hasta 800°C , pero los cristales con facetas más grandes típicos de los materiales del cátodo de espinela se forman a 900°C . Las partículas pulverizadas muestran algunas esferas disminuidas indicativas del secado rápido de gotitas en el reactor. Después de la calcinación, los polvos formaron grandes agregados duros.

Se prepararon muestras de capa-capa rica en Mn de fórmula $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$, $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.2}$ y $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.133}\text{Co}_{0.133}\text{Mn}_{0.533}\text{O}_2$ mediante pirólisis por aspersión ultrasónica a partir de soluciones de nitrato de sus componentes metálicos. Los polvos asperjados tenían áreas de superficie BET que variaban de 84 a $62 \text{ m}^2/\text{g}$, y diámetros de partícula D_{50} de $\sim 1.6 \mu\text{m}$. Después de la calcinación, sus áreas de superficie BET caían a menos de $7 \text{ m}^2/\text{g}$ y los tamaños de cristal primario alcanzaban 75 nm para 16 h de calcinación a 900°C . El tamaño de partícula D_{50} solo aumentó a $4 \mu\text{m}$ en el caso de $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$. En el caso de las formulaciones codopadas, se observó un área superficial BET más pequeña de $2.9 \text{ m}^2/\text{g}$ y un tamaño de cristal primario mayor de 142 nm después de 16 horas de calcinación a 900°C .

El lado izquierdo de la Figura 15 muestra los espectros XRD de los polvos pulverizados y después de la calcinación a $900^\circ\text{C}/4 \text{ h}$, lo que indica que se obtienen fases puras directamente después de la aspersión mientras que se hace necesaria una etapa de calcinación para aumentar la cristalinidad. La porción media de la Figura 15 tiene una serie de imágenes SEM de las muestras antes y después de la calcinación a $900^\circ\text{C}/4 \text{ h}$, que muestran una morfología esférica que se conserva después de la calcinación. A diferencia de la espinela, la calcinación no da como resultado una agregación significativa de partículas, y la distribución del tamaño de partícula según se pulveriza se conserva después de la calcinación, como se observa en el lado derecho de la Figura 15. Como tales, los polvos de capa-capa rica en Mn se podrían incorporar directamente en los electrodos sin ningún paso de procesamiento de polvo adicional.

Los electrodos se prepararon mezclando 82% en peso de materiales activos, 5% en peso de negro de carbono conductor Super P® (TIMCAL Graphite and Carbon), 5% en peso de grafito SFG6 y 8% en peso de PVDF en NMP Solef 1031 usando un Molino Spex con dos medios de zirconia durante 30 min. Los materiales activos fueron $0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{Li}[\text{NiMnCo}]_{1/3}$ (capa-capa, $D_{50} = 2.1 \mu\text{m}$), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (espinela, $D_{50} = 1.5 \mu\text{m}$), o una mezcla 1:1 en peso de los dos polvos de cátodo. Las suspensiones se recubrieron con una cuchilla Doctor sobre lámina de Al ($17 \mu\text{m}$ de espesor) y se secaron a 80°C . La carga activa final fue de $7.9 \text{ mg}/\text{cm}^2$. Se calandraron y se ensamblaron en celdas tipo moneda 2032 usando contraelectrodo de lámina de Li y EC: DMC: EMC 1:1:1, VC1%, electrolitos LiPF6

1M. Las celdas se probaron para determinar su capacidad a varias ratas C de corriente de descarga en el mismo rango de voltaje de 2.0-4.8V.

Las capacidades de carga/descarga inicial de las muestras se midieron en el rango de potencial de 2.8-4.8 V para el rango de espinela y de potencial de 2.0-4.8 V para las composiciones de capa-capo. Para las muestras de capa-capo, la rata de carga fue de C/10 a 4.8V, y las ratas de descarga fueron 0.1C, 0.2C, 0.4C, 0.8C, 1.6C y 3.2C con una capacidad nominal de descarga de 1C ajustada a 250 mA/g. Las prestaciones del ciclo de los polvos de cátodo a temperatura ambiente de 25°C se midieron a una densidad de corriente constante de 0.5°C. Típicamente, se midieron cuatro celdas tipo moneda idénticas por muestra para garantizar la reproducibilidad de los datos, y se reporta la mejor de cuatro.

Las Figuras 16A y 16B muestran que el material capa-capo tiene una capacidad más alta pero una capacidad de rata C más baja que la espinela. La mezcla 1:1 de ambos muestra un voltaje de descarga inicial más alto y una menor pérdida de capacidad con la rata de C (Figura 16C). Cuando se traza energía vs. potencia, se captura la ventaja de la mezcla: a rata de descarga lenta (0.1°C) la mezcla tiene una energía específica de 801 Wh/kg contra 952 Wh/kg para la capa-capo independiente. Esto se debe a la menor capacidad específica de 217 mAh/g frente a 273 mAh/g para la capa-capo independiente. Sin embargo, a una rata de descarga más rápida de 3.2C, la mezcla tiene una energía específica de 502 Wh/kg frente a 264 Wh/kg para el cátodo de capa-capo independiente. A esa rata, la capacidad es de 141 mAh/g, que es similar a LiCoO_2 , mientras que es inferior a 95 mAh/g para el cátodo de capa-capo independiente (Figura 16D).

Ejemplo 4

Aunque los cátodos que incorporan materiales activos de partículas pequeñas pueden producir muchas mejoras, como se ilustra en los Ejemplos 1-3, ciertas aplicaciones pueden no beneficiarse del uso exclusivo de materiales de partículas pequeñas. El rendimiento electroquímico y el espesor del electrodo después de un calandrado completo se midieron y se usaron para calcular la densidad del electrodo. La Figura 17A es un gráfico de barras que muestra la densidad del electrodo compuesto para los materiales activos de partículas pequeñas y grandes del Ejemplo 2. La Figura 17B es un gráfico de la energía volumétrica y la densidad de potencia de los electrodos que comprenden materiales activos de partículas pequeñas y grandes. Las partículas más pequeñas se empaquetan menos densamente, lo que a su vez da como resultado electrodos compuestos que tienen densidades más bajas en comparación con los electrodos hechos de partículas más grandes. Cuando se calcula la capacidad volumétrica multiplicando la energía normalizada en masa por la densidad del electrodo, se producen partículas de material activo más grandes en una densidad de energía volumétrica superior, como se demuestra en la Figura 17B.

Los electrodos se ciclizaron a temperatura ambiente. La Figura 18 muestra los resultados del rendimiento de ciclización con un gráfico de capacidad vs. número de ciclo. Si bien los 30 ciclos iniciales para el electrodo de partícula grande no mostraron ningún signo de desvanecimiento de la capacidad, el electrodo que contenía material activo de partículas pequeñas mostró una disminución más pronunciada y después de 30 ciclos conservaron solo el 65% de su capacidad inicial. El problema del deterioro de la capacidad con materiales activos de partículas pequeñas se puede aliviar hasta cierto punto controlando la tensión de corte superior, es decir, el rango de SOC, en donde se cicla el material activo. Por lo tanto, los materiales activos de partículas pequeñas se usan típicamente en aplicaciones parciales de estado de carga, por ejemplo, en aplicaciones de HEV en donde la batería se cicla en un estado de ventana de carga estrecha, por debajo del 100% para permitir altas ratas de descarga y recuperación de potencia regenerativa.

De acuerdo con lo anterior, este Ejemplo describe la preparación y el ensayo de formulaciones catódicas que comprenden mezclas de partículas pequeñas y materiales activos de partículas grandes descritos en los Ejemplos 1 y 2.

La Figura 19 es un gráfico de la densidad del electrodo en función del % en peso de material activo de partículas pequeñas después del calandrado completo. La carga de material activo de partículas pequeñas (% en peso con respecto al peso total de material activo de partículas pequeñas y grandes) varía de 0% a 100%, en donde 0% en peso representa una formulación de partículas grandes solamente y 100% en peso representa una formulación de partículas pequeñas. Se puede ver que a medida que aumenta el % en peso del material activo de tamaño pequeño de partícula, aumenta la densidad global del electrodo. Sin desear limitarse a ninguna teoría, se cree que el aumento de densidad se debe al empaquetamiento de partículas más pequeñas en huecos creados por el empaquetamiento de partículas más grandes. Las partículas pequeñas perturban mínimamente la densidad de empaquetamiento de las partículas grandes al tiempo que agregan masa activa en el espacio vacío entre esas partículas. Sin embargo, el volumen vacío creado por partículas más grandes está limitado y determinado por el empaquetamiento aleatorio de partículas esféricas. A fracciones de mayor volumen, las partículas pequeñas no pueden acomodarse e incluso pueden interrumpir la densidad de empaquetamiento de las partículas más grandes, lo que da como resultado una disminución en la densidad del electrodo después de alcanzar un valor máximo. Como se ve en la Figura 19, para partículas $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ que tienen el tamaño indicado en la Tabla 3, mezclando 40% en peso de material activo de partículas pequeñas con 60% en peso de material en partículas grandes logra una mayor densidad de electrodos en comparación con la formulación de solo partículas grandes. Además, el electrodo compuesto resultante tiene un área superficial electroquímicamente activa de $1.62 \text{ m}^2/\text{g}$ en comparación con $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ con una formulación de partículas grandes solamente. Se espera que esta área superficial aumentada sea beneficiosa para el rendimiento energético.

Las Figuras 20A y 20B muestran diagramas de Ragone normalizados en masa (20A) y normalizados en volumen (20B) para formulaciones de cátodos de partículas pequeñas y grandes puras y sus mezclas y el efecto sobre el rendimiento energético, es decir, energía gravimétrica y densidad de potencia. El valor de rendimiento de potencia es indicativo de la utilización del material activo, que a su vez es una función del tamaño de las partículas activas. Todas las mezclas muestran el rendimiento entre el rendimiento de energía/potencia de los materiales de partículas grandes o pequeñas, y dependiendo de la relación de fusión están más cerca de uno u otro. La combinación de mezcla de partículas grandes/pequeñas 60/40 mostró una energía gravimétrica y una densidad de potencia mejoradas en ambos grados, un resultado inesperado y sorprendente. Cuando la energía normalizada en masa y la densidad de potencia se multiplican con la densidad del electrodo para obtener energía volumétrica y densidad de potencia, se pueden ver los beneficios del enfoque de fusión.

Todas las mezclas muestran una mejora tanto en el volumen de energía normalizada como en la potencia sobre grados puros respectivos. Las Figuras 21A y 21B muestran gráficos de potencia de descarga máxima normalizada en masa (21A) y normalizada en volumen (21B) obtenida a partir de pruebas de HPPC pulsadas en función del estado de carga (SOC). El comportamiento inesperado observado en la descarga continua se confirmó e incluso se amplió cuando se midió la tasa de descarga máxima durante un régimen de descarga pulsada (HPPC). En este caso, obviamente, se observa un efecto sinérgico con la formulación mezclada que supera el rendimiento de cualquiera de ellas individualmente. Este beneficio se magnifica aún más después de la normalización con el volumen del electrodo del rendimiento de la energía y la potencia.

Se evaluó el impacto de las mezclas en el rendimiento de la vida del ciclo; estos datos se representan en la Figura 22, que muestra la capacidad de celda tipo moneda (% de la inicial) como una función del número de ciclo. Todas las mezclas mostraron un rendimiento de ciclo de vida significativamente mejor que el de la formulación de partículas pequeñas y comparable al de la formulación de partículas grandes.

En resumen, el uso de mezclas da como resultado una energía volumétrica y una densidad de potencia mejoradas, con una relación de mezcla específica que da como resultado una sinergia que en última instancia aumenta la energía y la potencia gravimétrica además de la energía volumétrica y la densidad de potencia. Todas las mezclas dieron como resultado un rendimiento de ciclo de vida comparable a una morfología de partículas grandes más estable, lo que permite aplicaciones que utilizan una profundidad de descarga completa.

El uso de los términos "un" y "una" y "el/la" debe interpretarse abarcando 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 abreviado para referirse individualmente a cada valor separado que caiga dentro del rango, 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 el lenguaje de ejemplo (por ejemplo, "tal como") proporcionado en el presente documento, pretende meramente ilustrar mejor la invención y no presenta una limitación en el alcance de la invención a menos que se afirme lo contrario. Ningún lenguaje en la especificación debe interpretarse como indicación de cualquier elemento no reivindicado como esencial para la práctica de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Una formulación de cátodo que comprende:
un primer material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de $1\ \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5\ \mu\text{m}$;
- 5 un segundo material electroactivo basado en iones de litio que tiene una distribución de tamaño de partícula de $5\ \mu\text{m} < D_{50} \leq 15\ \mu\text{m}$; y
un negro de carbono que tiene un área superficial BET que varía de 130 a 700 m²/g, un OAN que varía de 100 mL/100 g a 300 mL/100 g, y una energía superficial menor o igual a 10 mJ/m².
- 10 2. La formulación de cátodo de la reivindicación 1, en donde el primer material electroactivo tiene una distribución de tamaño de partícula de $1\ \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 5\ \mu\text{m}$, y el segundo material electroactivo tiene una distribución de tamaño de partícula de $6\ \mu\text{m} \leq D_{50} \leq 15\ \mu\text{m}$.
3. La formulación de cátodo de la reivindicación 1 o 2, en donde el primer material electroactivo tiene un tamaño de poro de menos de 15 nm.
- 15 4. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el primer material electroactivo tiene un volumen total de poro de adsorción de punto único de al menos 0.002 cm³/g.
5. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde un radio esférico de la segunda partícula de material electroactivo es menor o igual a 0.4 del radio esférico de la primera partícula de material electroactivo.
- 20 6. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el negro de carbono está presente en la formulación en una cantidad que varía de 0.1% a 10% en peso, con relación al peso total de la formulación.
7. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el negro de carbono tiene una cristalinidad (I_D/I_G) de al menos 25%, según se determina mediante espectroscopía Raman.
- 25 8. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el negro de carbono tiene un tamaño de cristalito (L_a) de al menos 30 Å, según se determina mediante espectroscopía Raman.
9. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el primer y segundo materiales electroactivos están presentes en la formulación de cátodo en una suma de al menos 80% en peso, con relación al peso total de la formulación de cátodo.
- 30 10. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde el negro de carbono es un negro de carbono tratado térmicamente.
11. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el segundo material electroactivo está presente en una cantidad que varía desde 10% en peso hasta 50% en peso, con relación al peso total del material electroactivo.
- 35 12. La formulación de cátodo de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde el negro de carbono está intercalado homogéneamente con el material basado en iones de litio.

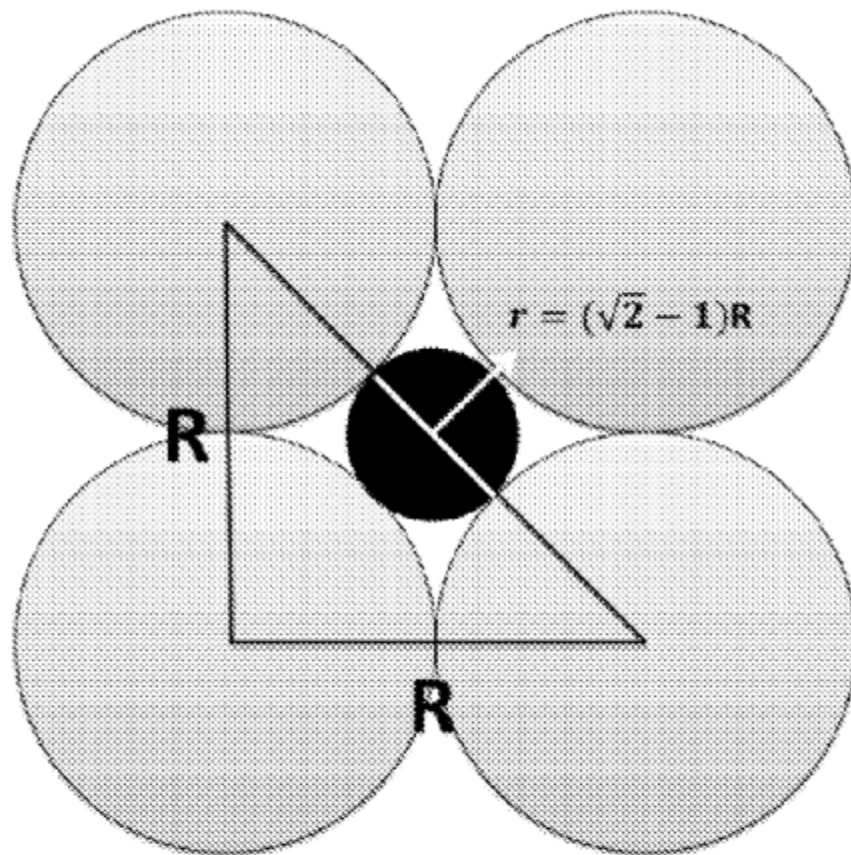


FIG. 1

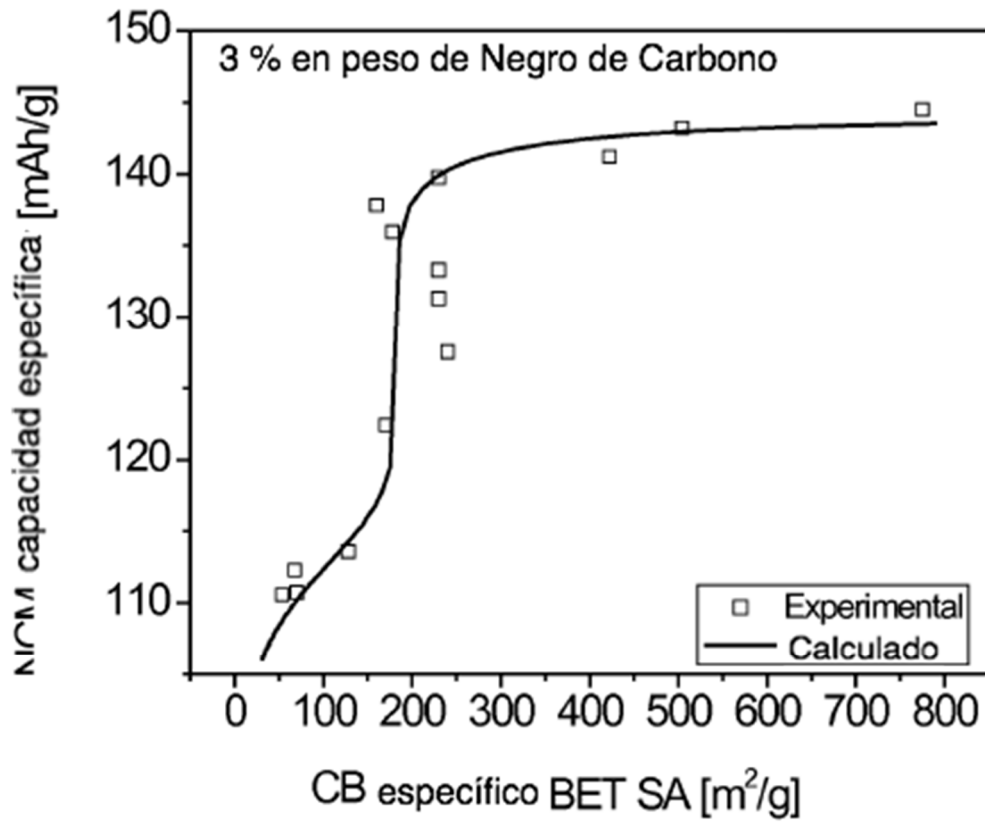


FIG. 2

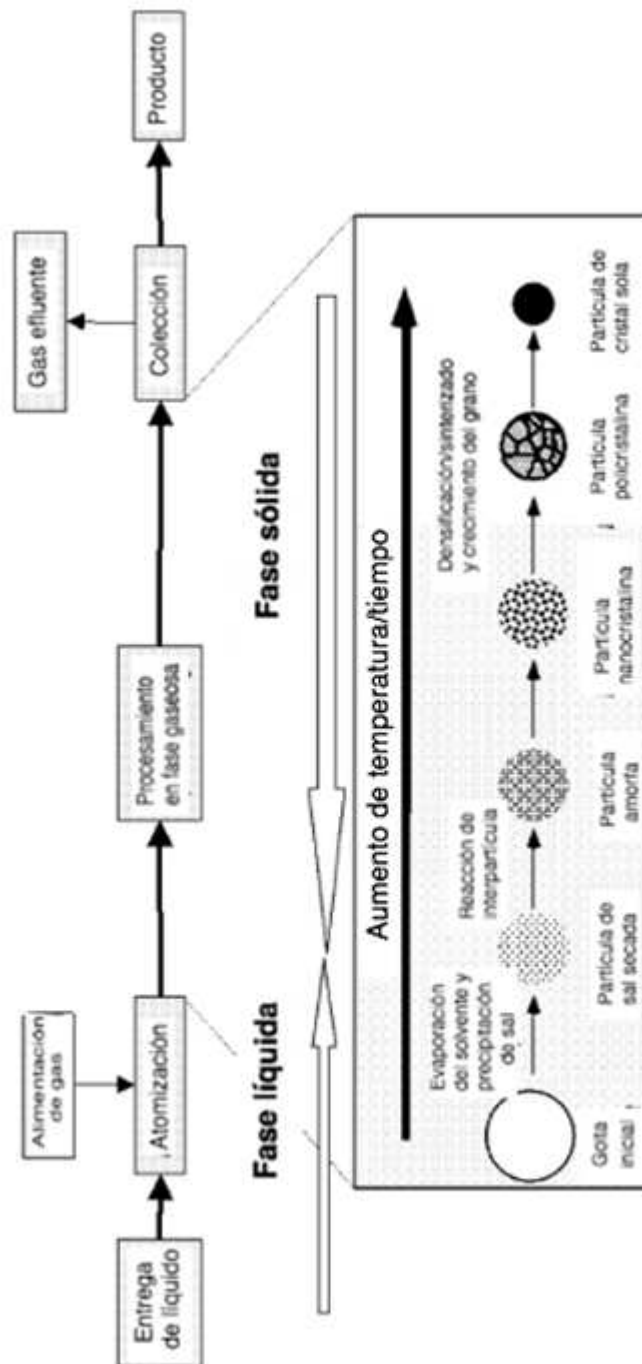


FIG. 3

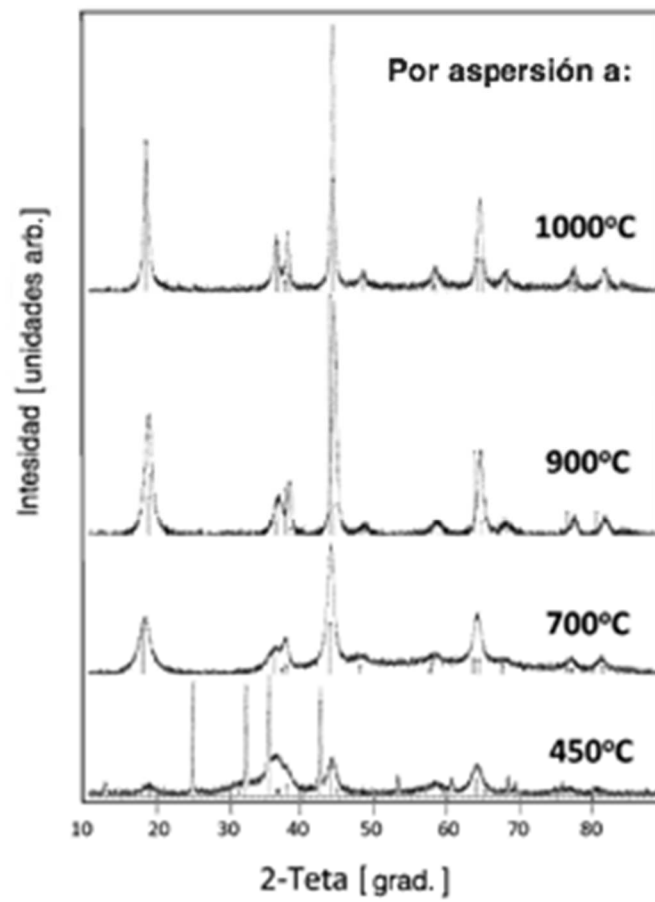


FIG. 4

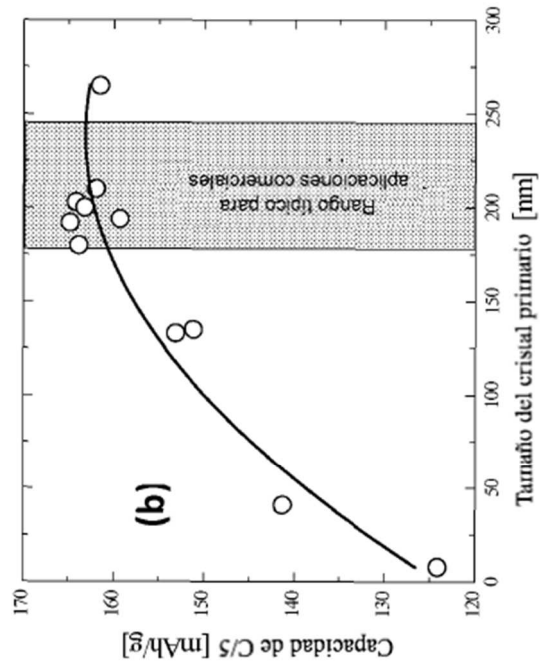


FIG. 5A

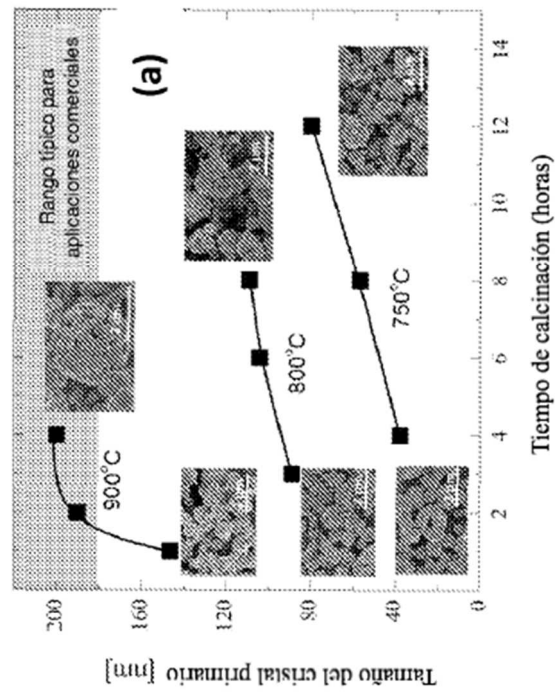


FIG. 5B

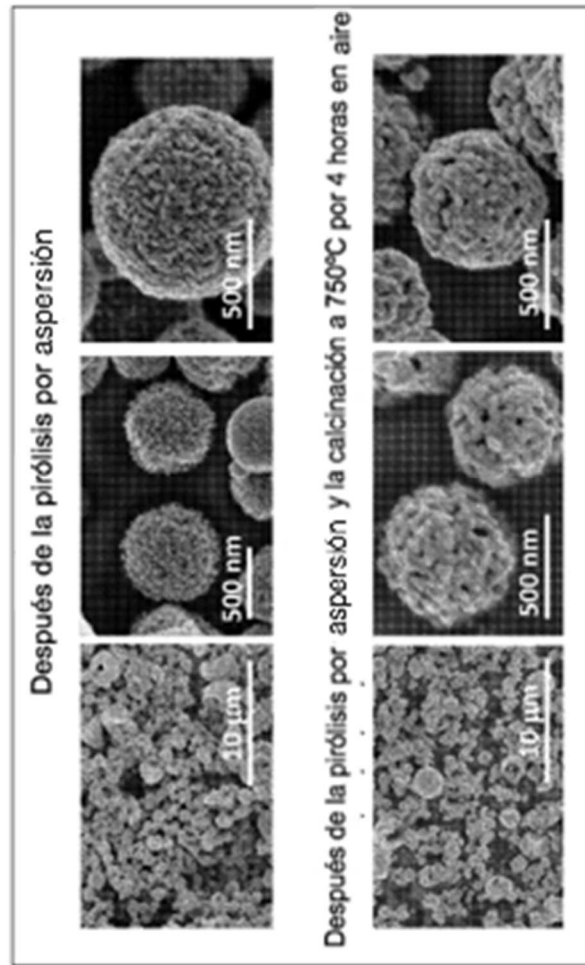


FIG. 6

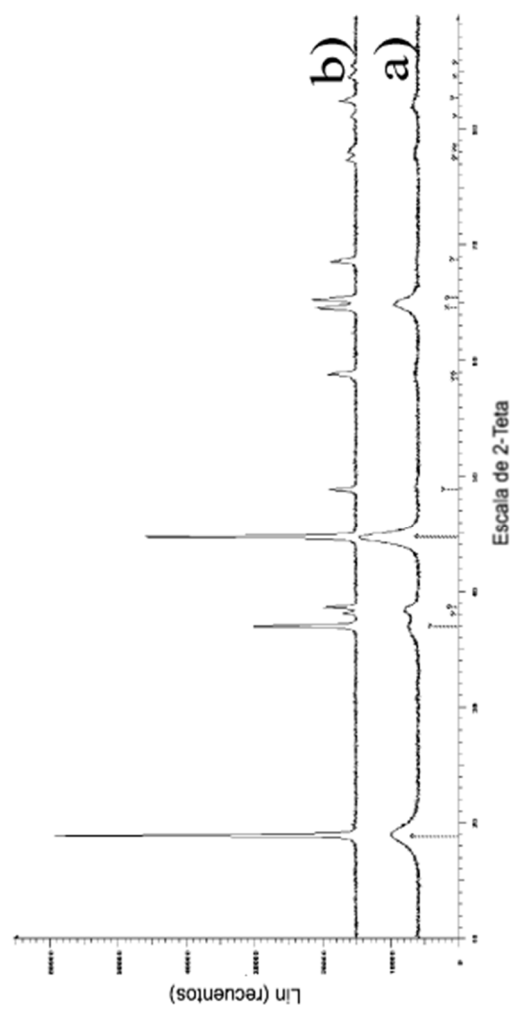


FIG. 7

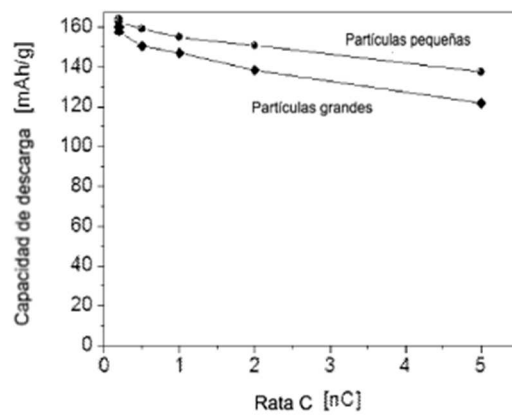


FIG. 8A

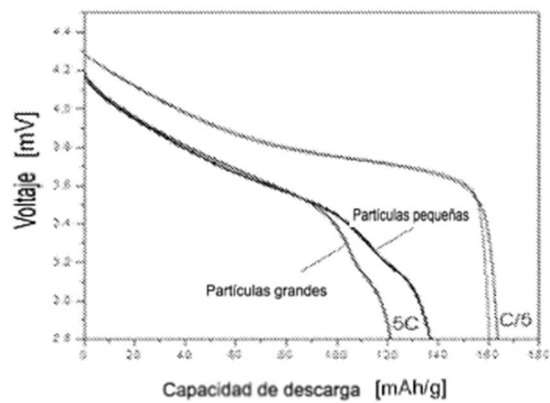


FIG. 8B

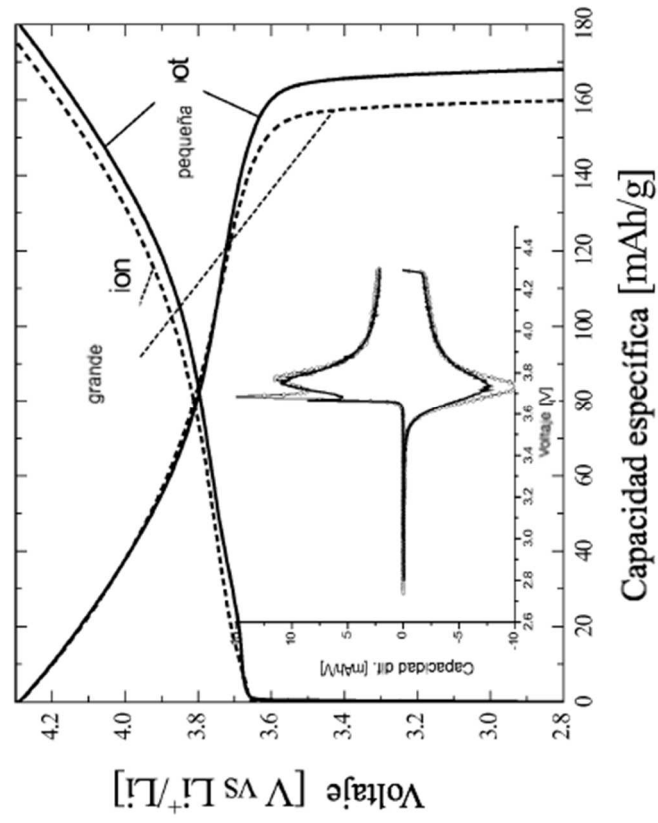


FIG. 9

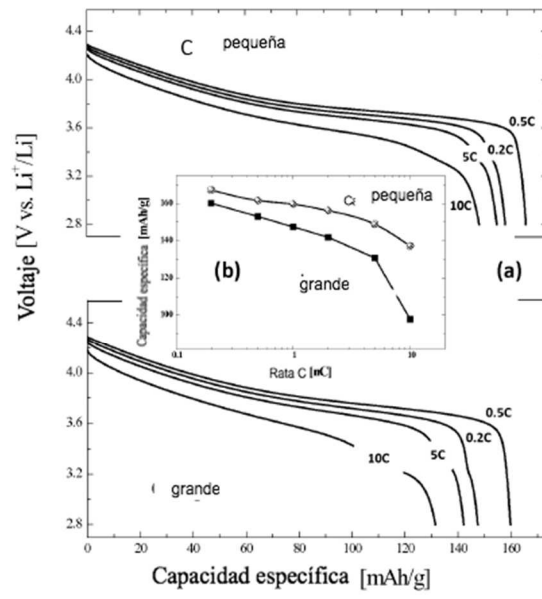


FIG. 10

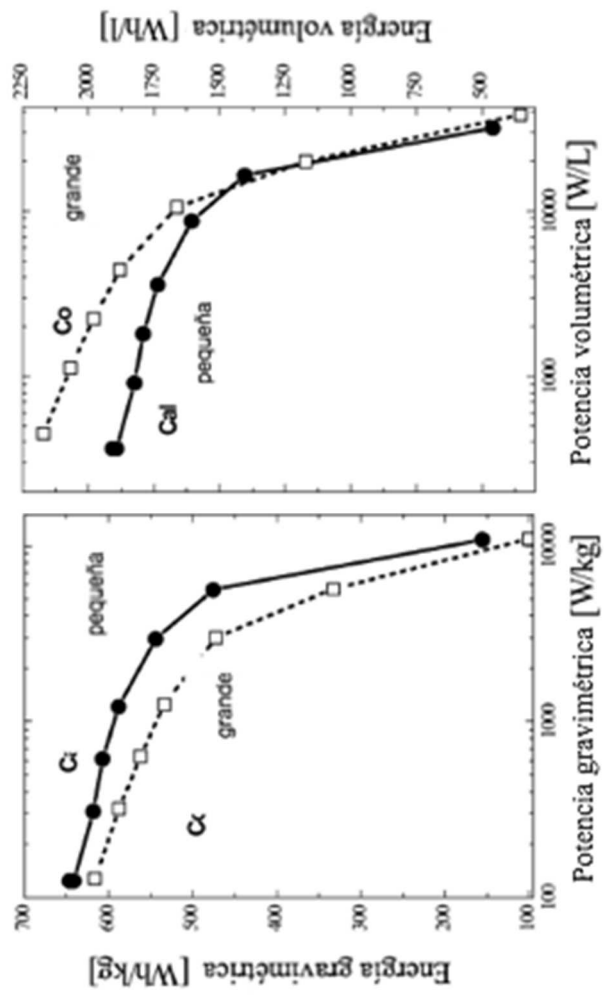


FIG. 11B

FIG. 11A

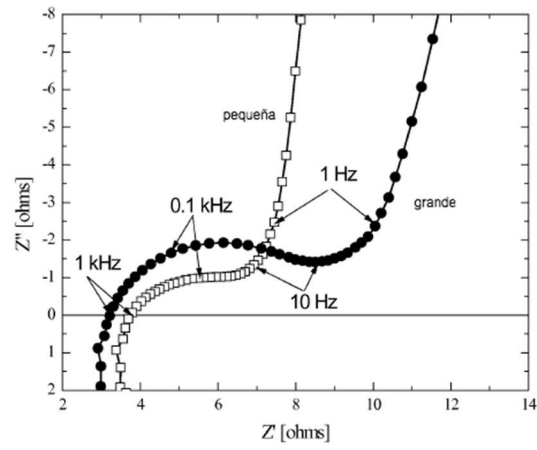


FIG. 12

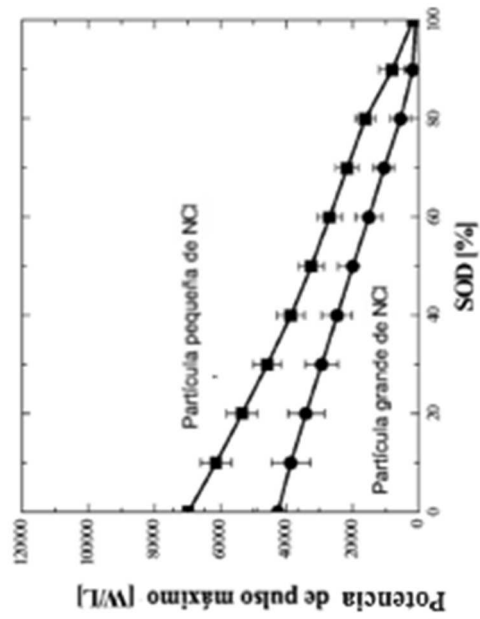


FIG. 13A

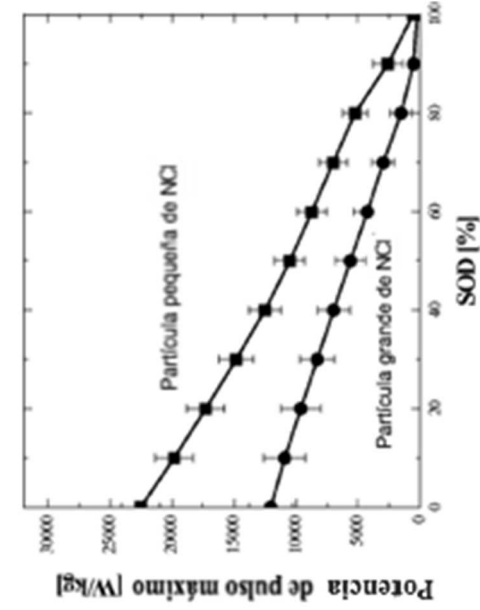
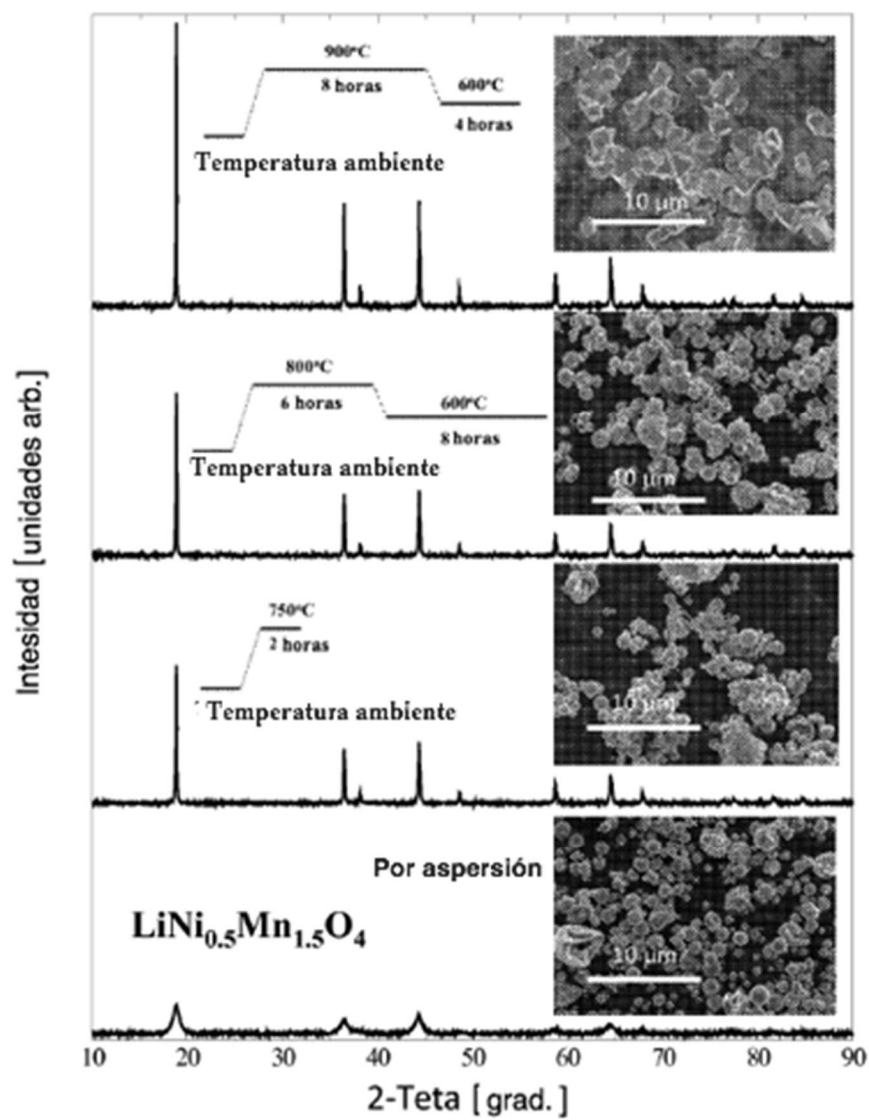


FIG. 13B

**FIG. 14**

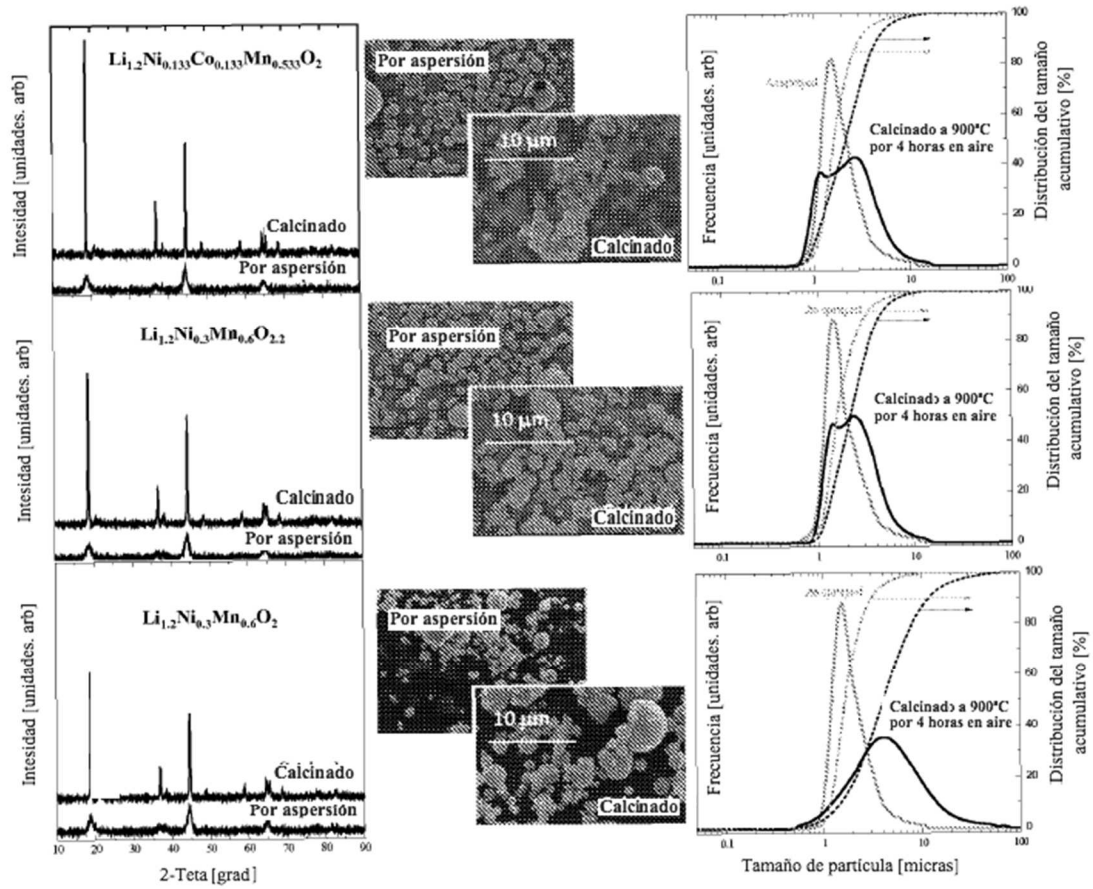


FIG. 15

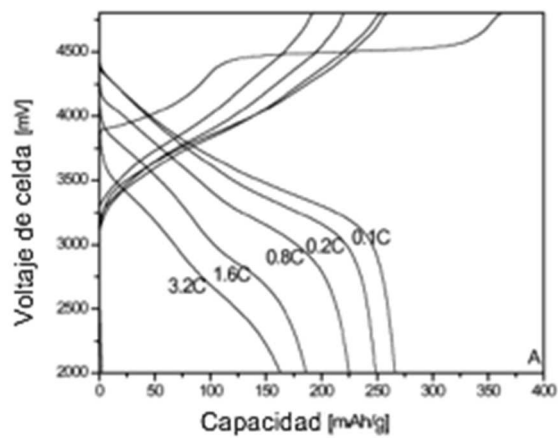


FIG. 16A

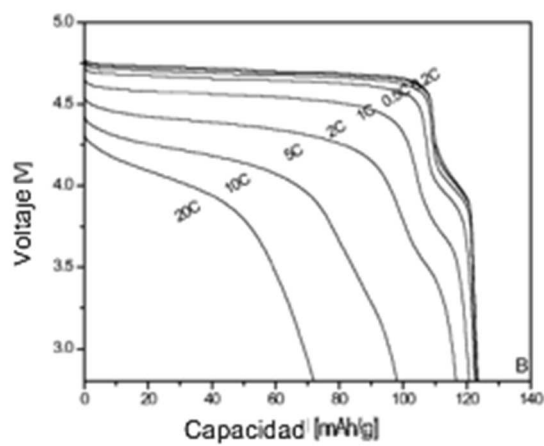


FIG. 16B

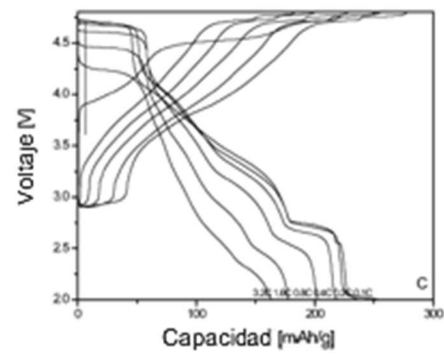


FIG. 16C

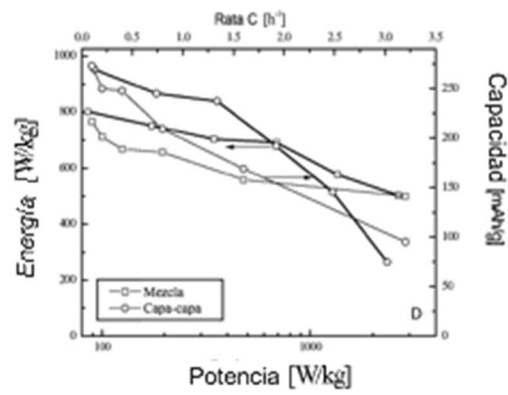


FIG. 16D

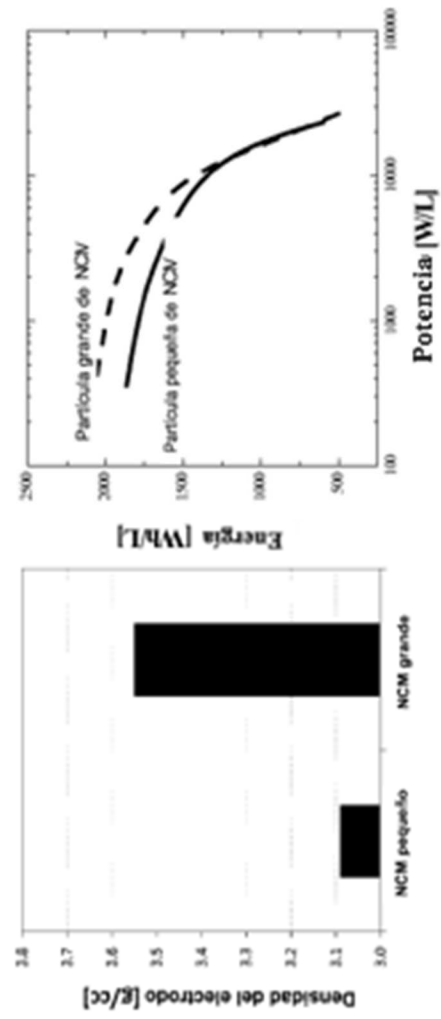


FIG. 17B

FIG. 17A

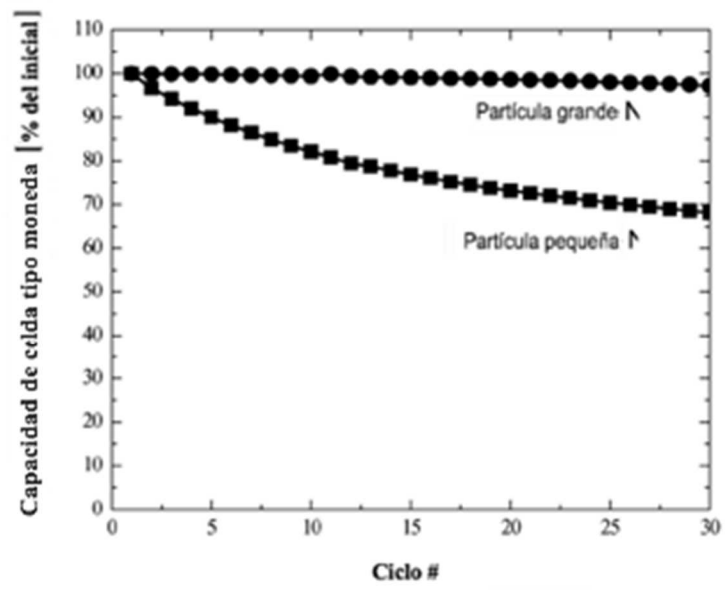


FIG. 18

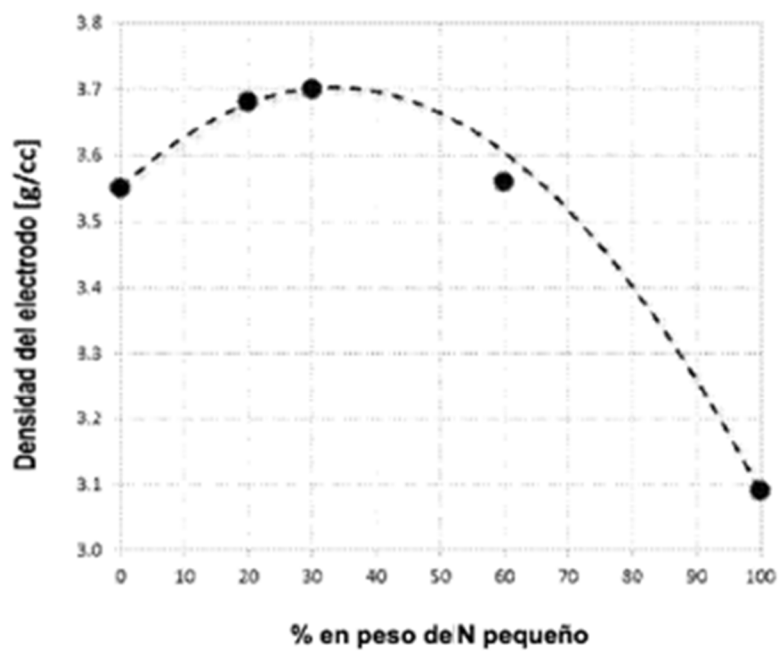


FIG. 19

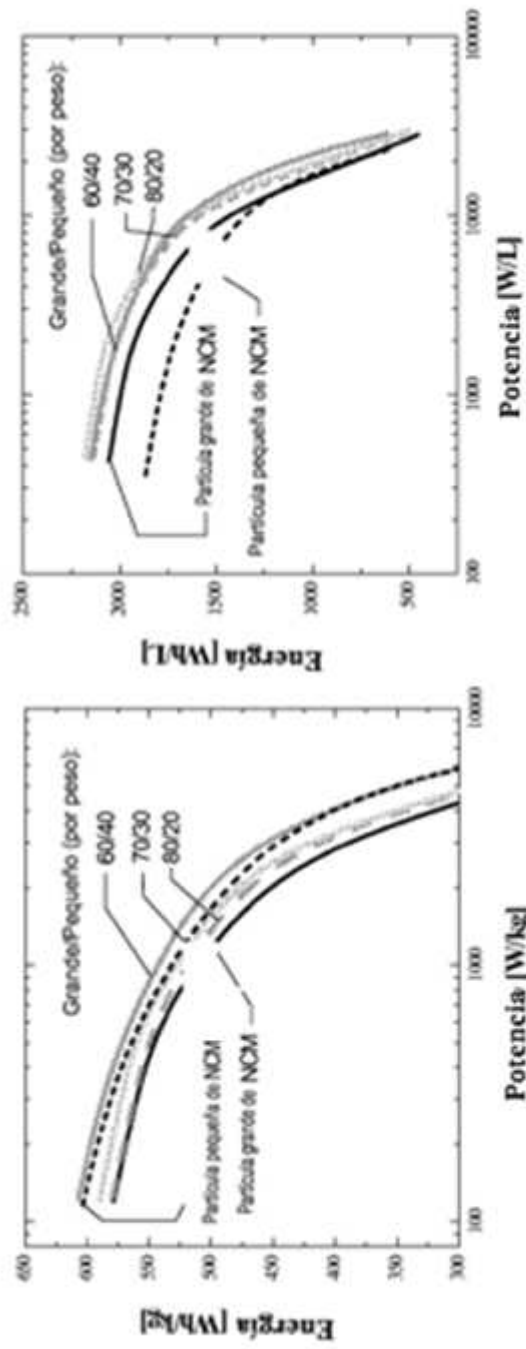


FIG. 20B

FIG. 20A

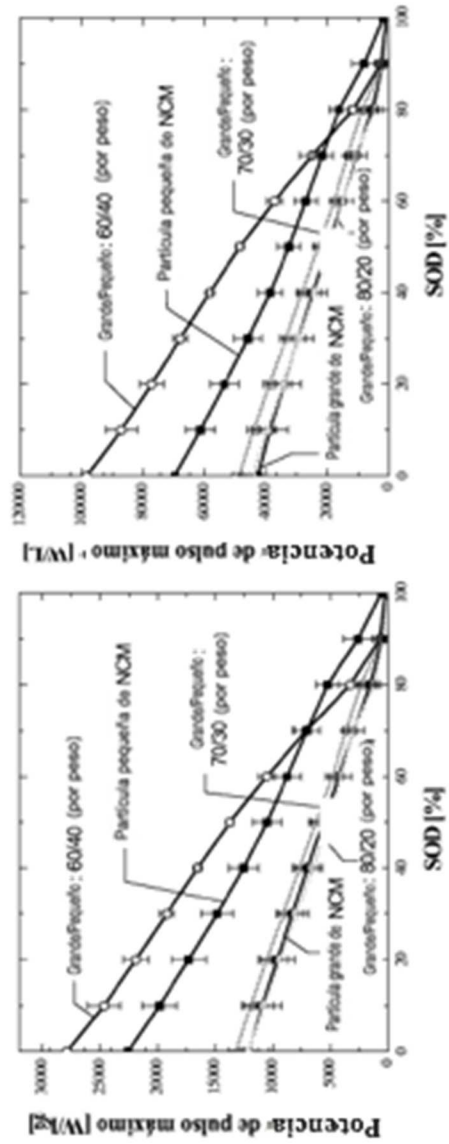
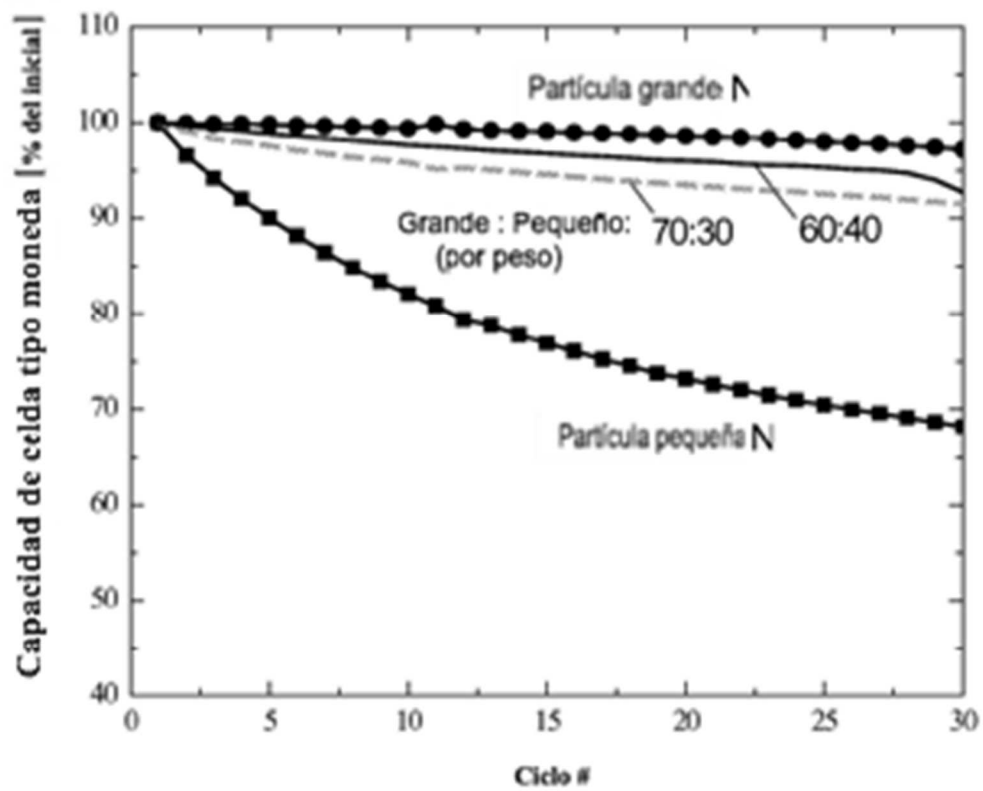


FIG. 21B

FIG. 21A

**FIG. 22**