

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 633 149**

21 Número de solicitud: 201630313

51 Int. Cl.:

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

16.03.2016

43 Fecha de publicación de la solicitud:

19.09.2017

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)**

C/ Serrano, 117

28006 Madrid ES y

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID (50.0%)

72 Inventor/es:

AMARILLA ÁLVAREZ, José Manuel;

LEVENFELD LAREDO, Belén;

SOTOMAYOR LOZANO, M^a Eugenia;

VÁREZ ÁLVAREZ, Alejandro;

SÁNCHEZ, Jean Yves y

BUCHELI ERAZO, Wilmer

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Electrodos para baterías recargables de litio**

57 Resumen:

Electrodos para baterías recargables de litio.

La presente invención se refiere a un electrodo de material cerámico activo con litio, ausente de ligantes poliméricos y con espesores superiores a 50 μm, su proceso de fabricación, y su uso en baterías recargables.

ES 2 633 149 A1

ELECTRODOS PARA BATERIAS RECARGABLES DE LITIO

DESCRIPCIÓN

5 La presente invención se refiere a un electrodo de material cerámico activo con litio, ausente de ligantes poliméricos y con espesores superiores a 50 µm, su proceso de fabricación, y su uso en baterías recargables.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10

Las baterías Li-ion son la tecnología más avanzada en baterías recargables comerciales. Sin embargo, las fuertes demandas de energía eléctrica solicitadas por nueva aplicaciones, tales como equipos electrónicos portátiles, coches eléctricos o los grandes sistemas de almacenamiento requeridos por las energías renovables, hacen necesario desarrollar nuevas baterías recargables capaces de almacenar mayor cantidad de energía.

15

En la actualidad los electrodos que se emplean en las baterías de Li-ion convencionales se fabrican por técnicas de calandrado de una pasta de polvo de material activo, aglutinantes (ligantes), disolventes y aditivos, que se extienden y depositan en láminas metálicas que actúan de colectores de corriente (aluminio para el cátodo y cobre para el ánodo). La presencia de estos aglutinantes, disolventes y aditivos son los que en general limitan el intervalo de temperatura de trabajo y además son en algún caso, las causas de explosiones y combustión de las baterías comerciales de ion litio.

20

25

Por otro lado, el moldeo por extrusión de polvos es un proceso derivado del proceso de moldeo por inyección de polvo y se ha empleado para la fabricación de barras de metal-duro y metales refractarios (J.C. Zhou J. C. et al., J. Mat. Proc. Techn., 2003, 137 (1-2), 21-24; Liu, W.S. et al. Rare Metals Mat. & Eng., 2012, 41(8), 1495-1499). Sin embargo no se ha utilizado hasta la fecha para la fabricación de láminas cerámicas con aplicaciones en baterías recargables de litio.

30

35

Tanto la técnica de moldeo por extrusión como de inyección de polvos tienen la capacidad de producir, a costes comparativamente bajos, componentes de geometría compleja (especialmente en el caso de la inyección) y con alta precisión. Las materias

primas empleadas suelen contener un 70% en volumen de polvos cerámicos, y un 30% de aditivos como ceras, lubricantes y plastificantes, que componen el sistema ligante; y el proceso consta de cuatro etapas principales: mezclado, moldeo, eliminación del ligante y sinterización.

5

El proceso de eliminación del ligante de la pieza conformada debe ser progresivo del exterior al interior de la misma. Y, por tanto, el grosor de la pieza dificulta el proceso de eliminación de los aditivos.

10 La tecnología de moldeo por extrusión de polvos es un procedimiento de fabricación de láminas más eficaz para piezas cerámicas que el prensado uniaxial, que tiene como principal limitación los espesores obtenidos en piezas de grandes dimensiones.

Teniendo en cuenta estos antecedentes, la ya conocida tecnología de extrusión de polvos (Jardiel, T. et al. *Ceramics International*, 2009, 35(6), 2329-2335; Monzón, H. et al. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(10), 5470-5476) se presenta en esta patente como un método eficaz para la fabricación de electrodos cerámicos (ánodos y cátodos) con aplicación en baterías recargables de litio, permitiendo disponer de láminas formadas únicamente por el material activo de electrodo y por tanto, libre de aditivos, lo que le confiere un alto valor añadido, ya que los electrodos de las baterías recargables comerciales son materiales compuestos (*compositos*) formados por el material activo y un número variable de aditivos que mejoran sus propiedades eléctricas y mecánicas.

25 Estos aditivos, al ser materiales electroquímicamente inactivos, conllevan el aumento de peso de la batería sin aumentar la capacidad ni la energía específica del material activo. Además, su uso conlleva una limitación en cuanto al intervalo de temperatura de funcionamiento de la batería, pudiendo dar lugar a problemas de seguridad cuando se opera a alta temperatura.

30

Particularmente, el método de fabricación abre las puertas a una nueva tecnología de baterías recargables de litio, que podemos denominar autosoportadas (ánodo soportadas o cátodo soportadas) en función de quien sea el elemento (ánodo o cátodo) que soporta estructuralmente a los componentes de la celda electroquímica.

35

Abre también las puertas a desarrollar tecnologías denominadas “*All solid state batteries*” o baterías donde no se emplean electrolitos, que contienen disolventes líquidos y por ello capaces de trabajar a temperaturas superiores a los 200°C.

5 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

La invención se refiere a un electrodo con altos espesores, de material cerámico con litio, ausente de ligantes poliméricos (aditivos) y su utilización en baterías recargables. Asimismo, la invención se refiere al proceso de fabricación de los mismos mediante la tecnología de moldeo por extrusión de polvos.

Este procedimiento permite fabricar electrodos (ánodos o cátodos) con espesores de material activo de entre 150 y 2000 micras, y por tanto con alta carga que permite aumentar la energía almacenada en las baterías. En particular, se destaca el alto valor de capacidad por unidad de área suministrada por algunas de las celdas ensambladas (hasta 12,7 mAh/cm²). Este valor se ha alcanzado gracias al elevado espesor de las láminas cerámicas y por tanto la elevada carga de material activo (~115 mg/cm²) que se consigue utilizando el método de extrusión que se presenta.

Otra importante ventaja tecnológica de los electrodos cerámicos de esta patente es que al eliminar los polímeros utilizados como aglomerantes en las baterías comerciales, es posible fabricar baterías capaces de trabajar a temperaturas notablemente mayores a las actuales no limitando la temperatura de operación a la de degradación de estos aglutinantes, sin pérdida de prestaciones de funcionamiento, lo que se traduce en una mayor estabilidad térmica, una mayor estabilidad mecánica y una mejora de la seguridad de la batería. Además, se pueden utilizar con electrolitos sólidos inorgánicos, poliméricos y también con electrolitos líquidos de alta temperatura de ebullición o con líquidos iónicos.

Por lo tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un electrodo donde el material activo de electrodo se selecciona de entre un óxido mixto de litio y un fosfato de litio, caracterizado por presentar un espesor comprendido en un rango de entre 50 µm y 2000 µm, y una densidad comprendida en un rango de entre 2,2 y 4,0 g/cm³.

35

En una realización preferida, el óxido mixto con litio se selecciona de entre:

- a) óxidos mixtos de litio y titanio de formula general $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, donde x, y, z se encuentran en un rango de entre 0,01 y 1;
- b) óxidos mixtos de litio, manganeso y elementos metálicos con estructura tipo espinela de formula general $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}$,
 5 donde x se encuentra en un rango de entre 0,9 y 1,15;
 y se encuentra en un rango de entre 0,01 y 1;
 z se encuentra en un rango de entre 0,0 y 1; y
 M comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en
 10 níquel (Ni), cromo (Cr), cobalto (Co), titanio (Ti), hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), aluminio (Al), estaño (Sn), y vanadio (V);
- c) óxidos mixtos de litio, cobalto y elementos metálicos con estructura laminar de formula general $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$,
 15 donde x se encuentra en un rango de entre 0,9 y 1,15;
 y se encuentra en un rango de entre 0 y 1; y
 M comprende un elemento o más elementos seleccionados del grupo que
 consiste en níquel (Ni), cromo (Cr), manganeso (Mn), aluminio (Al), titanio (Ti),
 hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), estaño (Sn), y vanadio (V).
- 20 En una realización más preferida, el óxido mixto con litio es un óxido mixto de litio y titanio de formula general $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, donde x, y, z se encuentran en un rango de entre 0,01 y 1; más preferiblemente, donde X e Y se encuentran en un rango de entre 0,1 y 0,8; aún más preferiblemente, el óxido mixto de litio y titanio es $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.
- 25 En otra realización, el fosfato con litio es un fosfato de litio, hierro y elementos metálicos con estructura olivino de formula general $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y(\text{PO}_4)$, donde y se encuentra en un rango de entre 0 y 1; y M comprende un elemento o más elementos seleccionados del grupo que consiste en níquel (Ni), cromo (Cr), manganeso (Mn), cobalto (Co), aluminio (Al), titanio (Ti), hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), y estaño (Sn).
- 30 En otra realización preferida, el electrodo de la invención presenta un espesor comprendido en un rango de entre 450 y 1000 μm .
- En otra realización preferida, el electrodo de la invención presenta una densidad
 35 comprendida en un rango de entre 2,5 y 4,0 g/cm^3 .

En otra realización preferida, el electrodo de la invención consiste en una lámina cerámica caracterizada porque no hay presencia de ligante, presenta un espesor comprendido en un rango de entre 50 μm y 2000 μm , y una densidad comprendida en un rango de entre 2,2 y 4,0 g/cm^3 . Más preferentemente, la lámina cerámica presenta
5 un espesor comprendido en un rango de entre 450 y 1000 μm y una densidad comprendida en un rango de entre 2,5 y 4,0 g/cm^3 .

En un segundo aspecto, la invención se refiere al uso del electrodo de la invención para la fabricación de una celda electroquímica primaria o secundaria, y más
10 preferiblemente una batería recargable de litio o un sistema de baterías recargables de litio que comprende al menos un electrodo según se ha descrito anteriormente, un electrolito compatible con el mismo, un separador situado entre el ánodo y el cátodo, y dos colectores de corriente sobre los que se disponen los electrodos.

15 Se entiende por "electrolito compatible" con los electrodos cerámicos de la invención, un electrolito que presenta una alta conductividad de iones Li^+ , que es un aislante electrónico y tiene alta estabilidad electroquímica. En una realización preferida, este electrolito comprende una sal de litio disuelta en un disolvente orgánico o en un líquido iónico.

20

En una realización más preferida dicho disolvente orgánico puede seleccionarse de entre el grupo que comprende: carbonato de propileno, carbonato de etileno, carbonato de fluoroetileno, carbonato de butileno, carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, etil metil carbonato, metil propil carbonato, etilpropil carbonato, metil isopropil
25 carbonato, carbonato de dipropilo, carbonato de dibutilo, benzonitrilo, acetonitrilo, tetrahidrofurano, 2-metiltetrahidrofurano, γ -butirolactona, 1,3-dioxolano, 4-metil-1,3-dioxolano, N,N-dimetil formamida, dimetilacetamida, N-metilformamida, metilacetamida, N,N,N',N'-tetraethylsulfonamida, dimetilsulfóxido, dioxano, 1,2-dimetoxietano, sulfolano, fluorocarbamato, nitrobenzeno, dietilenglicol-dimetil éter, y
30 las mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el disolvente orgánico es una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo.

En otra realización preferida el líquido iónico puede seleccionarse de entre PYR1A (N-alquil-N-metilpirrolidinio)-TFSI (bis(trifluorometanosulfonil)imida), PYR1A-FSI
35 (bis(fluorosulfonil)imida), y la mezcla de ambos.

En otra realización preferida, la sal de litio se selecciona de entre LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (donde x e y son números naturales), $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{Li}(\text{CN})_3\text{C}$, LiCl , LiI , y las mezclas de los mismos. Más preferiblemente, la sal de litio se
 5 selecciona de entre LiPF_6 y $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$.

Se entiende por “separador” un material aislante electrónico, con alta resistencia mecánica, elevada resistencia química y alta mojabilidad por el electrolito líquido. En una realización preferida, el separador es una membrana de fibra de vidrio o un
 10 polímero macro o microporoso, generalmente en forma de lámina, película o similares fabricado a partir de polímeros como por ejemplo polipropileno, polietileno, fibra de vidrio, poliéster, politetrafluoroetileno (PTFE), poliimida, polietersulfona, o combinaciones de los mismos. Los poros de estos separadores se rellenan de electrolito líquido. El separador también puede ser no poroso. En este caso, el
 15 separador se hincha en contacto con el electrolito líquido, y el polímero se selecciona de entre homopolímero o copolímeros de óxido de etileno (POE), copolímeros PVdF-HFP, polyacrilonitrilo o polimetacrilonitrilo, y combinaciones de los mismos.

Se entiende por “colector de corriente” un material con elevada conductividad
 20 electrónica, alta resistencia mecánica y elevada resistencia química. En una realización preferida los colectores de corriente son uno o varios elementos metálicos como cobre, aluminio, níquel en forma de láminas, mallas o espumas o materiales carbonosos con alta conductividad electrónica.

Se entiende por “un sistema de baterías recargables de litio” o “baterías apilables” a
 25 un conjunto de baterías que resulta de conectar eléctricamente en serie y/o en paralelo las baterías de la invención. Dicho sistema, habitualmente conocido como “stack” de baterías, debe de presentar unos valores de voltaje, intensidad, densidad de energía y/o potencia adecuados para la aplicación en la que se utilice. Estos
 30 sistemas de baterías recargables de litio son especialmente interesantes ya que, por ejemplo, son los que se necesitan para los vehículos eléctricos.

Un tercer aspecto de la invención se refiere al proceso de fabricación del electrodo según se ha descrito anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

35 (i) mezcla del material activo de electrodo que se selecciona de entre un óxido mixto de litio o un fosfato de litio, en forma de polvo, con un ligante polimérico;

- (ii) granulado de la mezcla extrusible obtenida en la etapa i) para obtener la granza que alimenta a la extrusora;
- (iii) extrusión del granulado de la etapa ii) para obtener un electrodo de espesor y dimensiones deseadas;
- 5 (iv) eliminación del ligante; y
- (v) sinterización a una temperatura comprendida de entre 750 y 1250 °C, en una atmosfera seleccionada de entre una atmósfera oxidante (aire, oxígeno), inerte (Argón, nitrógeno), y reductora (nitrógeno, argón o mezclas N₂/Ar/H₂ en cantidades variables).

10

En una realización preferida, la eliminación del ligante tiene lugar mediante un ciclo combinado que comprende una primera etapa de eliminación con disolvente, como por ejemplo n-heptano, a 50 °C durante 3 h, seguida de otra etapa de eliminación térmica, en la que el producto obtenido en la etapa anterior se somete a 200 °C y
15 posteriormente a 450 °C. En la etapa de eliminación con disolvente se produce la extracción de la cera y del ácido esteárico, y en la segunda etapa fundamentalmente tiene lugar la degradación del polipropileno.

En la presente invención se entiende por "ligante polimérico" o sistemas ligante
20 cualquiera de los polímeros que habitualmente se utilizan para el moldeo por extrusión termoplástica mezclados con ceras, como la parafina, y otros aditivos, como el ácido esteárico. Estos polímeros se pueden seleccionar del grupo formado por homopolímeros y copolímeros de polipropileno, homopolímeros y copolímeros de polietileno de alta y baja densidad, homopolímeros y copolímeros de polietileno-vinil-
25 acetato, poliestireno, policloruro de vinilo, politereftalato de etileno, poliamidas, polimetacrilato de metilo, policarbonato, polimetacrilonitrilo, poliacrilonitrilo, polianilina, o mezclas de los mismos.

En una realización preferida, el "ligante polimérico" es una mezcla de polipropileno,
30 cera parafina y ácido esteárico.

En otra realización de la invención, se puede añadir al ligante polimérico uno o varios materiales carbonosos en forma de polvo, como por ejemplo el negro de carbono, o en forma de fibras, como por ejemplo los nanotubos de carbono, o en forma de
35 láminas, como por ejemplo los materiales grafénicos, en una cantidad suficiente para llegar a alcanzar la percolación de los materiales carbonosos, y como consecuencia

asegurar una conductividad electrónica adecuada en la lámina cerámica. En otra realización preferida se podrían añadir, en lugar del material carbonoso o además del mismo, polvos metálicos, como por ejemplo, plata o cobre.

- 5 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y
10 no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

- FIG. 1.-** Esquema del proceso de moldeo por extrusión de polvo. Inicialmente se
15 mezcla el material activo en forma de polvo con un ligante polimérico. A esta mezcla, denominada "feedstock", se le somete a un proceso de peletización para favorecer su incorporación a la extrusora. La extrusión se realiza en una extrusora convencional de plásticos obteniendo la forma deseada. Posteriormente se realiza la eliminación del ligante polimérico y finalmente se sinteriza el electrodo cerámico en atmósfera
20 controlada.

- FIG. 2.-** Comparación de las curvas de descarga de un electrodo cerámico de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (sin aglomerantes poliméricos) fabricado por el método de extrusión de esta patente a 1000°C ($475\ \mu\text{m}$, $141\ \text{mg}/\text{cm}^2$) y un electrodo de control (con aglomerantes poliméricos y negro de carbono) con alto espesor ($122\ \mu\text{m}$, $16\ \text{mg}/\text{cm}^2$) procesado por
25 el método convencional de "tape casting" sobre un colector de corriente de cobre. El experimento se llevó a cabo a una intensidad de corriente constante de $7,3\ \text{mA}/\text{g}$ ($\text{C}/24$) y 30°C .

- 30 **FIG. 3.-** (a) Selección de curvas de descarga registradas durante el ciclaje del electrodo cerámico de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fabricado por extrusión y posteriormente sinterizado a 1000°C empleando una intensidad de corriente constante de $7,3\ \text{mA}/\text{g}$ en carga y descarga. (b) Comparación de la variación de la capacidad volumétrica del electrodo cerámico de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fabricado por extrusión y el electrodo de control durante el
35 estudio de ciclaje a 30°C entre $2,7$ y 1V .

EJEMPLOS

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

5

Ejemplo 1. Fabricación de los electrodos

En el procedimiento de moldeo por extrusión de polvos que se ha desarrollado (etapas del proceso en la Figura 1), inicialmente se mezclan 95 g de polvo de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ con un
10 ligante polimérico (10 g de polipropileno, 9 g de cera parafina y 1 g de ácido esteárico) a 170 °C y 40 r.p.m. A esta mezcla, denominada "feedstock", se le somete a un proceso de peletización para favorecer su incorporación a la extrusora. La extrusión se realiza en una extrusora convencional de plásticos obteniendo la forma de lámina deseada con un espesor próximo a 1 mm. Posteriormente se realiza la eliminación del
15 ligante polimérico en dos etapas. Inicialmente, se sumergen las láminas en n-heptano a 50 °C durante 3 h, y posteriormente se someten a un ciclo térmico hasta 450 °C para eliminar completamente el ligante. Finalmente, se sinteriza el electrodo cerámico en atmósfera de Ar-5% H_2 a 1000 °C durante 1h.

20 Ejemplo 2. Estudios electroquímicos de los electrodos

Los electrodos cerámicos que se han fabricado en el Ejemplo 1 se han ensayado en celdas herméticas con formato tipo pila botón. Estas celdas están formadas por: 1) un
25 colector de corriente de cobre en contacto directo con el electrodo cerámico autosoportado de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 2) una solución 1M de la sal de litio LiPF_6 disuelta en una mezcla 1:1 en peso de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo, que está embebida en un separador de fibra de vidrio, y 3) una lámina de litio metálico como electrodo negativo.

30 Para demostrar las ventajas tecnológicas de los electrodos cerámicos de espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ objeto de la presente patente, se han fabricado electrodos de control utilizando polvo de la misma muestra comercial de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ como material activo de electrodo. Estos electrodos se han preparado de la misma forma que se preparan comercialmente los electrodos para baterías Li-ion recargables.

35

La formulación de los electrodos de control fabricados ha sido de 80% en peso de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, 10% de negro de carbono y 10% del polímero fluoruro de polivinilideno (PVDF). Todos estos componentes del electrodo de material compuesto han sido depositados sobre láminas de cobre o de aluminio. Se ha utilizado como electrodo de control aquel con el mayor espesor (122 μm) fabricado y que no ha presentado ninguna fractura en toda su superficie.

En la Figura 2 se representan las curvas de descarga de un ánodo cerámico de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ de 470 μm de espesor y 141 mg/cm^2 de peso y el electrodo de control (122 μm de espesor y 16 mg/cm^2 de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) registradas para una corriente constante de 7,3 mA/g (C/24). El estudio comparativo de las curvas obtenidas demuestra que el electrodo fabricado en esta patente es capaz de almacenar casi el triple de electricidad por unidad de volumen (326 mAh/cm^3) que el electrodo de control (116 mAh/cm^3). La mejora es aún mayor cuando se compara la capacidad por unidad de superficie. Así, el electrodo fabricado utilizando el método de extrusión que hemos desarrollado para esta patente tiene una capacidad de 12.7 mAh/cm^2 siendo para el electrodo de control de 1.4 mAh/cm^2 . Por tanto, para este parámetro electroquímico el aumento es por un factor de ~ 10 veces. El voltaje de trabajo del electrodo cerámico objeto de esta patente y el del electrodo de control son próximos entre sí, siendo su valor de $\sim 1.5\text{V}$. En ambos casos el voltaje se mantiene prácticamente invariable durante el funcionamiento del electrodo (Figura 2). Un aspecto tecnológico importante es que estos valores de voltaje impiden la formación de las peligrosas dendritas de litio que ocurre en las baterías comerciales con los ánodos de grafito, aumentando fuertemente la seguridad de la batería.

También se ha estudiado el comportamiento electroquímico de los electrodos cerámicos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ durante sucesivos ciclos de carga/descarga. En la Figura 3.a se representa una selección de curvas de descarga registradas durante el ciclaje de un electrodo cerámico fabricado según el Ejemplo 1 y con una carga de espinela de 141 mg/cm^2 . Los sucesivos ciclos de carga/descarga se llevaron a cabo a una intensidad de corriente constante de 7,3 mA/g (C/24), 30°C y en el rango de voltaje desde 2,7 V hasta 1 V.

Como se observa en la Figura 3.a, las curvas para los diferentes ciclos son análogas, observándose únicamente una pequeña disminución de la capacidad específica al aumentar el número de ciclos completados. Este resultado demuestra que los

electrodos cerámicos de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ objeto de la presente patente ciclan eficazmente. En la Figura 3.b se compara el comportamiento en ciclaje del electrodo cerámico con el electrodo de material compuesto de control. Después de 25 ciclos de descarga/carga, el electrodo cerámico es capaz de suministrar 312 mAh/cm^3 ; esto es, el electrodo ha retenido el 95,7% de su capacidad nominal (326 mAh/cm^3) tras el estudio de ciclaje. Este resultado es muy importante pues demuestra que el electrodo cerámico de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ mantiene su actividad electroquímica en ciclaje.

Cuando se compara con el electrodo de control, se observa claramente como la capacidad reversible del electrodo cerámico ($\sim 320 \text{ mAh/cm}^3$) es muy superior al electrodo de control ($\sim 115 \text{ mAh/cm}^3$). En conclusión, los estudios electroquímicos realizados permiten demostrar que el electrodo cerámico de espinela $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ fabricado por el método de extrusión puede ser utilizado como ánodo en baterías recargables de litio de alta energía y con seguridad mejorada. Las prestaciones electroquímicas específicas de este electrodo son con claridad superiores al electrodo de control fabricado por el método convencional y utilizando la misma muestra comercial de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ como material activo.

REIVINDICACIONES

1. Electrodo para baterías donde el material activo de electrodo se selecciona de entre un óxido mixto de litio o un fosfato de litio, caracterizado por que presenta un espesor comprendido en un rango de entre 50 μm y 2000 μm , y una densidad comprendida en un rango de entre 2,2 y 3,6 g/cm^3 .
2. Electrodo según la reivindicación 1 donde el óxido mixto de litio se selecciona de entre:
- óxidos mixtos de litio y titanio de formula general $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, donde x, y, z se encuentran en un rango de entre 0,01 y 1;
 - óxidos mixtos de litio, manganeso y elementos metálicos con estructura tipo espinela de formula general $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{4-z}$, donde x se encuentra en un rango de entre 0,9 y 1,15; y se encuentra en un rango de entre 0 y 1; z se encuentra en un rango entre 0 y 1; y M comprende uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en níquel (Ni), cromo (Cr), cobalto (Co), titanio (Ti), hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), aluminio (Al), estaño (Sn), y vanadio (V);
 - óxidos mixtos de litio, cobalto y elementos metálicos con estructura laminar de formula general $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, donde x se encuentra en un rango de entre 0,9 y 1,15; y se encuentra en un rango de entre 0 y 1; y M comprende un elemento o más elementos seleccionados del grupo que consiste en níquel (Ni), cromo (Cr), manganeso (Mn), aluminio (Al), titanio (Ti), hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), estaño (Sn), y vanadio (V).
 - fosfato de litio, hierro y elementos metálicos con estructura olivino de formula general $\text{LiFe}_{1-y}\text{M}_y(\text{PO}_4)$, donde y se encuentra en un rango de entre 0 y 1; y M comprende un elemento o más elementos seleccionados del grupo que consiste en níquel (Ni), cromo (Cr), manganeso (Mn), cobalto (Co), aluminio (Al), titanio (Ti), hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), y estaño (Sn).

3. Electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el óxido mixto de litio es un óxido mixto de litio y titanio de fórmula general $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$, donde X, Y, Z se encuentran en un rango de entre 0,1 y 0,8.
- 5 4. Electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el óxido mixto de litio es $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.
5. Electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores caracterizado por que su espesor está comprendido en un rango de entre 450 y 1000 μm .
- 10 6. Electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores que consiste en una lámina cerámica libre de componentes orgánicos.
7. Electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el óxido mixto de litio es $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y actúa como ánodo.
- 15 8. Procedimiento de fabricación del electrodo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende las siguientes etapas:
 - (i) mezcla del material activo de electrodo que se selecciona de entre un óxido mixto de litio o un fosfato de litio, en forma de polvo, con un ligante polimérico;
 - 20 (ii) granulado de la mezcla extrusible obtenida en la etapa i) para obtener la granza que alimenta a la extrusora;
 - (iii) extrusión del granulado de la etapa ii) para obtener un electrodo de espesor y dimensiones deseadas;
 - 25 (iv) eliminación del ligante; y
 - (v) sinterización a una temperatura comprendida de entre 750 y 1250 $^{\circ}\text{C}$ en una atmósfera seleccionada de entre oxígeno, aire, argón, nitrógeno, mezclas argón-nitrógeno, y mezclas nitrógeno-hidrógeno.
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación 8, donde el polvo activo de la etapa i) es un óxido mixto de litio y titanio.
10. Procedimiento según la reivindicación 9, donde el polvo activo de la etapa i) es $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.
- 35

11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, donde el ligante polimérico de la etapa i) es un material termoplástico seleccionado de entre homopolímeros y copolímeros de polipropileno, homopolímeros y copolímeros de polietileno de alta y baja densidad, homopolímeros y copolímeros de polietilenvinil-acetato, poliestireno, policloruro de vinilo, politereftalato de etileno, poliamidas, polimetacrilato de metilo, policarbonato, poliacrilonitrilo, polianilina, o mezclas de los mismos, opcionalmente mezclado con ceras y otros aditivos.
12. Procedimiento según la reivindicación 11 donde el ligante polimérico es una mezcla de polipropileno, cera parafina y ácido esteárico.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 11 o 12, donde al ligante polimérico se le añade uno o varios materiales carbonosos en forma de polvo, fibras o láminas.
14. Procedimiento según la reivindicación 11, donde el material carbonoso es negro de carbono.
15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14 donde la eliminación del ligante de la etapa (iv) tiene lugar mediante un ciclo combinado que comprende una primera etapa de eliminación con disolvente a 50 °C durante 3 h, seguida una etapa de eliminación térmica, en la que el producto obtenido de la etapa anterior se somete a 200 °C y posteriormente a 450 °C.
16. Uso del electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 como parte de una celda electroquímica primaria o secundaria.
17. Uso del electrodo según la reivindicación 16 donde la celda electroquímica es una batería recargable de litio o un sistema de baterías recargables de litio.
18. Batería recargable de litio que comprende al menos un electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 soportado sobre un colector de corriente con alta conductividad electrónica, un electrolito, y un separador situado entre el ánodo y el cátodo, y donde el ánodo es el electrodo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

19. Batería recargable de litio según la reivindicación 18 donde el electrolito comprende una sal de litio disuelta en un disolvente orgánico o en un líquido iónico.
- 5 20. Batería recargable de litio según la reivindicación 19 donde el disolvente orgánico comprende una mezcla de carbonato de etileno y carbonato de dimetilo.
21. Batería recargable de litio según la reivindicación 19 donde el líquido iónico se selecciona de entre el grupo que comprende N-alkil-N-metilpirrolidinio-
10 bis(trifluorometanosulfonil)imida, bis(fluorosulfonil)imida, y la mezcla de ambos.
22. Batería recargable de litio según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 21 donde la sal de litio se selecciona de entre LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$
15 donde x e y son números naturales, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}$, $\text{Li}(\text{CN})_3\text{C}$, LiCl , LiI , y las mezclas de los mismos.
23. Batería recargable de litio según la reivindicación 22 donde la sal de litio se selecciona de entre LiPF_6 y $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$.
- 20 24. Batería recargable de litio según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23 donde el separador es un polímero poroso, que se selecciona de entre polipropileno, polietileno, fibra de vidrio, poliéster, politetrafluoroetileno (PTFE), poliimida, polietersulfona, y combinaciones de los mismos.
- 25 25. Batería recargable de litio según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23 donde el separador es un polímero no poroso, que se selecciona de entre homopolímero o copolímeros de óxido de etileno (POE), copolímeros PVdF-HFP, polyacrilonitrilo o polimetacrilonitrilo, y combinaciones de los mismos.
- 30 26. Sistema de baterías recargables de litio que comprende al menos una batería según cualquiera de las reivindicaciones 18 a 25.

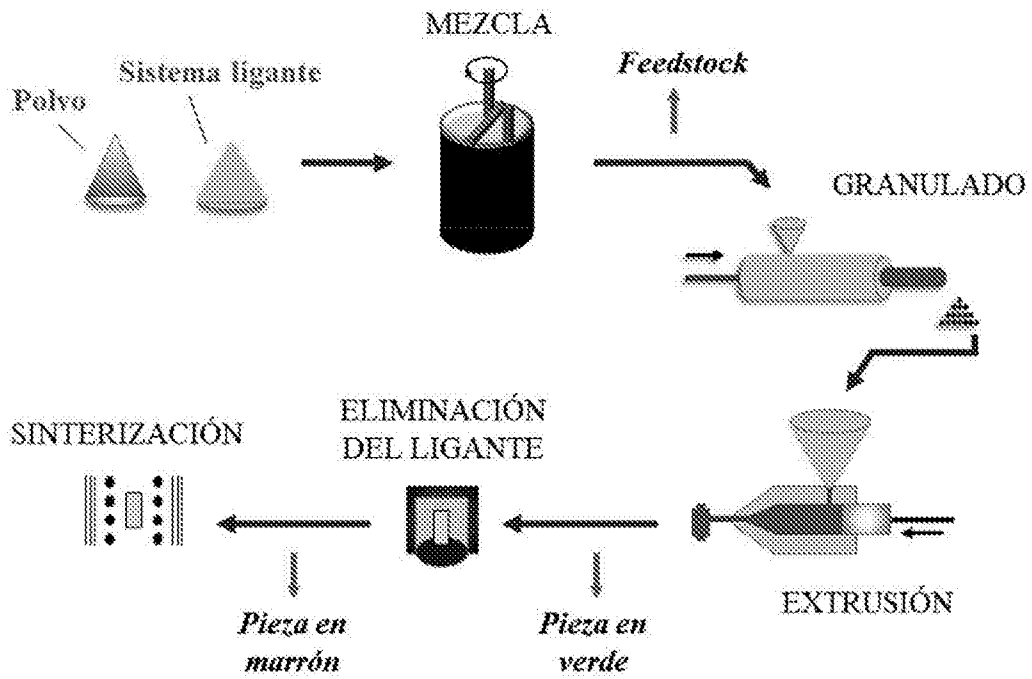


FIG. 1

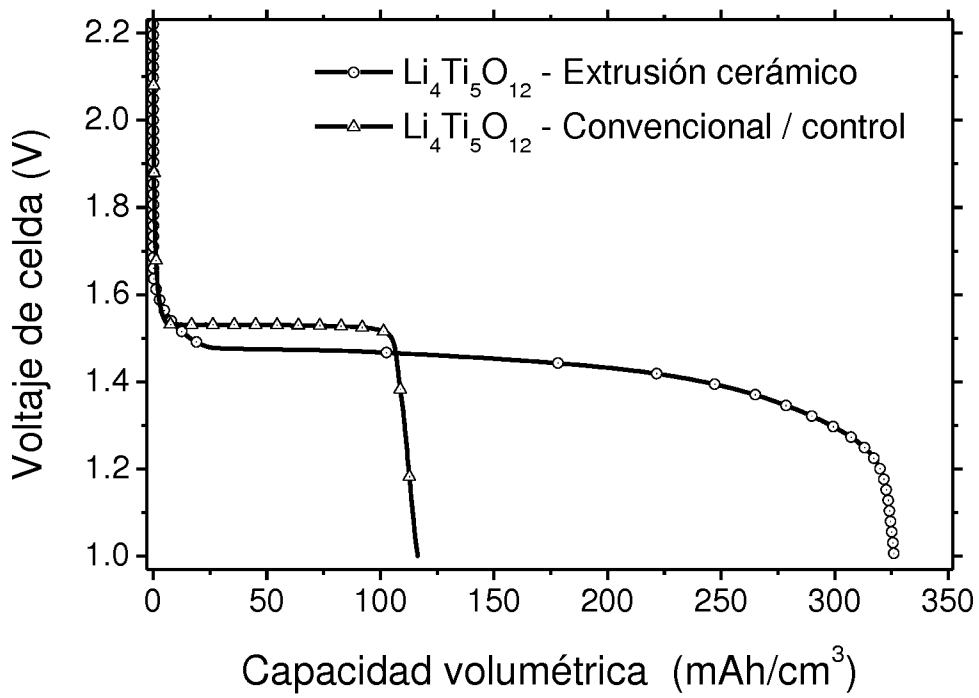


FIG. 2

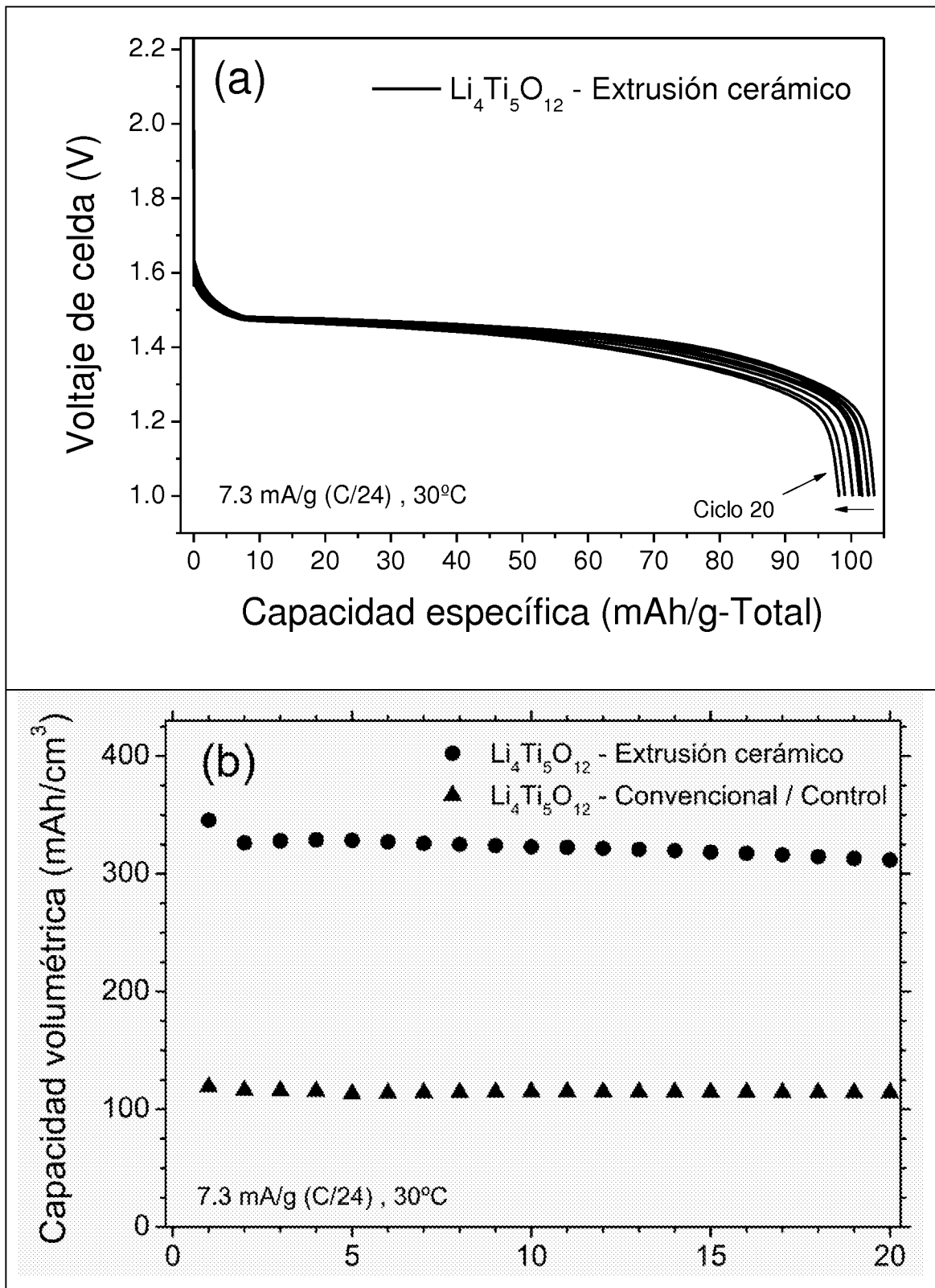


FIG. 3



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

21 N.º solicitud: 201630313

22 Fecha de presentación de la solicitud: 16.03.2016

32 Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

5 Int. Cl.: **H01M4/485** (2010.01)
H01M10/052 (2010.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	56 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	CHA, Gihoon; LEE, Hye Jin; CHOI, Jinsub. Preparation of binder-free thin film Li ₄ Ti ₅ O ₁₂ anode with an adjustable thickness through anodic TiO ₂ nanotubes. Current Applied Physics, 2013, vol. 13, no 8, p. 1788-1795; apartados Experimental, Conclusions.	1,3-7,16-26
X	TAKAMI, Norio, et al. High-power and long-life lithium-ion batteries using lithium titanium oxide anode for automotive and stationary power applications. Journal of Power Sources, 2013, vol. 244, p. 469-475; apartado 2.	1,3-6
X	YU, Seunggho, et al. Model Prediction and Experiments for the Electrode Design Optimization of LiFePO ₄ /Graphite Electrodes in High Capacity Lithium-ion Batteries. Bull. Korean Chem. Soc, 2013, vol. 34, no 1, p. 79; apartado Experimental.	1,2
X	ZHENG, Honghe, et al. A comprehensive understanding of electrode thickness effects on the electrochemical performances of Li-ion battery cathodes. Electrochimica Acta, 2012, vol. 71, p. 258-265; apartados 1-2, Tabla 1.	1,2
X	SMEKENS, Jelle, et al. Influence of Electrode Density on the Performance of Li-Ion Batteries: Experimental and Simulation Results. Energies, 12.02.2016, vol. 9, no 2, p. 104; apartado 2.1, 3 y Tabla 3.	1,2

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
30.05.2016

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01M

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 30.05.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 8-15	SI
	Reivindicaciones 1-7,16-26	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 8-15	SI
	Reivindicaciones 1-7,16-26	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Numero Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	CHA, Gihoon; LEE, Hye Jin; CHOI, Jinsub. Current Applied Physics, vol. 13, nº 8, p.1788-1795.	2013
D02	TAKAMI, Norio, et al. Journal of Power Sources, 2013, vol. 244, p. 469-475	2013
D03	YU, Seunggho, et al. Bull. Korean Chem. Soc, 2013, vol. 34, no 1, p.79.	2013
D04	ZHENG, Honghe, et al. Electrochimica Acta, 2012, vol. 71, p. 258-265.	2012
D05	SMEKENS, Jelle, et al. Experimentaland Simulation Results. Energies, vol. 9, nº 2, p. 104.	12.02.2016

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un electrodo para baterías que comprende un material activo de litio, su procedimiento de fabricación y su uso en baterías recargables de litio.

NOVEDAD

El documento D01 describe un ánodo que consiste en una lámina uniforme cerámica que comprende $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y TiO_2 , en ausencia de disolventes orgánicos, que presenta un espesor de 8.9 micrómetros. Dicho electrodo se utiliza en una batería recargable de litio soportado sobre un colector de corriente, un electrolito que comprende una sal de litio (LiPF_6 disuelta en carbonato de etileno) y un separador compuesto de fibra de vidrio (apartados Experimental, Conclusions).

El documento D02 describe un ánodo que comprende como material activo un óxido mixto de litio y titanio de fórmula $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ que presenta un espesor de 26 micrómetros y 2.2 gcm^{-3} , apartado 2.

El documento D03 describe un electrodo que comprende como material activo un fosfato de litio, en concreto, LiFePO_4 . El espesor de dicho electrodo está comprendido entre 60 micrómetros-120 micrómetros y su densidad es de 2.2 gcm^{-3} (apartado Experimental)

En el documento D04, se estudian los efectos del espesor del electrodo en el rendimiento de un cátodo para baterías de litio. En concreto, se utilizan como materiales activos $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ y LiFePO_4 . Dichos electrodos presentan espesores comprendidos entre 52 micrómetros-108 micrómetros y valores de densidad entre otros de $2.2\text{-}2.67 \text{ gcm}^{-3}$ (apartados 1-2, Tabla 1).

En el documento D05 se estudia la influencia de la densidad del cátodo electrodo en las baterías de litio. Dicho documento, divulga un cátodo que comprende como material activo $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ con densidades de 3.2g/cm^3 , 3.0g/cm^3 y 2.8g/cm^3 y espesores de 46, 48.5 y 52 micrómetros (2.1, 3 y Tabla 3)

Las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-7 y 16-26 son, por tanto, conocidas de los documentos D01-D05.

En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad (Artículo 6.1 de la L.P.)

La diferencia entre el objeto de las reivindicaciones 8-15 radica en que ninguno de los documentos D01-D05 divulga un procedimiento de obtención de un electrodo que comprenda las etapas recogidas en dichas reivindicaciones (mezcla del material activo con un ligante, granulado de la mezcla, extrusión y eliminación del ligante a unas temperaturas comprendidas entre 750°C - 1250°C).

Así, por tanto, se considera que el objeto de las reivindicaciones 8-15 es nuevo conforme establece el Artículo 6.1 de la L.P.

ACTIVIDAD INVENTIVA

Se considera que el objeto de las reivindicaciones 1-7 y 16-29 no implica actividad inventiva (Artículo 8.1 de la L.P.)

Del mismo modo, el objeto de las reivindicaciones 8-15 no sería obvio para un experto en la materia a partir de los documentos D01-D05.

En consecuencia, se considera que el objeto de las reivindicaciones 8-15 implica actividad inventiva conforme establece el artículo 8.1 de la L.P.