



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 428**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/00** (2006.01)

**H01M 4/04** (2006.01)

**H01M 4/48** (2006.01)

**H01M 4/58** (2006.01)

**H01M 4/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03772293 .1**

96 Fecha de presentación : **03.11.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1759430**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.03.2007**

54

Título: **Acumulador de energía a base de litio-polímero y proceso para producirlo.**

30

Prioridad: **04.11.2002 DE 102 51 194**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**03.11.2011**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**03.11.2011**

73

Titular/es: **DILO TRADING AG.**  
**Gubelstrasse 19**  
**6300 Zug, CH**

72

Inventor/es: **Naarmann, Herbert y**  
**Kruger, Franz, Josef**

74

Agente: **Isern Jara, Jorge**

**ES 2 367 428 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

Acumulador de energía a base de litio-polímero y proceso para producirlo

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir acumuladores de energía de litio-polímero mediante un nuevo método de extrusión y a los acumuladores de energía de litio-polímero así producidos.

10 Los acumuladores de energía de litio-polímero son baterías de Li-polímero elaboradas por un procedimiento especial, según nuevos conceptos, y también con nuevos componentes. Las baterías de litio-polímero constan de ánodo, cátodo y un electrolito polimérico como separador.

15 El ánodo, el cátodo y el separador se agrupan formando un conjunto en el que el separador sirve de capa intermedia del ánodo/cátodo. El conjunto resultante se divide en múltiples capas y se elabora en forma de celdas prismáticas o arrolladas. Después de empaquetarlas y montar los polos se forma una batería de litio-polímero lista para funcionar, de 4 voltios y tiempos de ciclo > 300.

20 Los detalles de producción y del sistema son conocidos de la literatura y pueden encontrarse en el "Handbook of Battery Materials" [*Manual de materiales para baterías*], ed. I.O. Besenhard, editorial VCH, Weinheim (documento 1). En "Lithium Ion Batteries" [*Baterías de ion litio*], editado por M. Wakihara y O. Yamamoto, editorial VCH, Weinheim 1998, p. 235 y fig. 10.9 (documento 2) se describen procedimientos de fabricación especiales, como p.ej. el llamado proceso Bellcore.

25 Para fabricar la batería de litio-polímero se emplean de hecho varios procesos. Una variante es el proceso de recubrimiento, por el cual se disuelve el ligante o ligantes poliméricos necesarios para la masa catódica o anódica (p.ej. fluoroelastómeros, homo o copolímeros, al 5-10% en N-metil-pirrolidona (NMP) p.ej.) y esta solución polimérica se mezcla y se dispersa con los aditivos específicos del cátodo o del ánodo, por ejemplo con óxidos metálicos o carbonos (negro de humo, grafito o análogos) intercalables con Li. Después con esta dispersión se recubren colectores de corriente (láminas, cintas, mallas o similares – preferiblemente de Cu para el ánodo y de Al para el cátodo), usando técnicas de aplicación de filmes.

30 Una variante (1a) de la técnica de recubrimiento arriba descrita consiste en usar dispersiones poliméricas acuosas en vez de soluciones poliméricas en disolventes orgánicos. Los recubrimientos resultantes de 1 y 1a, una vez secos (enrollados), se procesan en forma de celdas prismáticas o arrolladas, usando como capa intermedia un llamado separador, p.ej. de Cellgard® o similar, con estructuras porosas. Este sistema se encierra en una carcasa y antes de hermetizarlo se rellena (p.ej. haciendo el vacío) con solución salina conductora (electrolito, es decir, sal conductora disuelta en disolventes apróticos).

35 El proceso Bellcore (1 b) es otra variante de la técnica de recubrimiento; en este caso la masa catódica o anódica ya incluiría un componente (p.ej. ftalato de dibutilo, DBP), que en dicho proceso (véase documento 2) se extrae antes de formar el conjunto ánodo/cátodo/separador, a fin de lograr suficiente porosidad, es decir capacidad de absorción, para la solución salina conductora (electrolito).

40 Otro proceso (2) radicalmente distinto es la extrusión, p.ej. del separador (polímero-gel electrolítico) y p.ej. un cátodo (patente US 4,818,643, correspondiente a las patentes EP 0 145 498 B1 y DE 3485832T) o la extrusión de ánodo, separador y cátodo en extrusoras conectadas en paralelo, seguida de la agrupación de estos tres elementos (DE 100 20 031 A1). La última solicitud de patente revela un proceso en el cual la masa anódica, el separador (polímero-gel electrolítico) y la masa catódica, respectivamente exentas de disolventes soporte, se extruyen con extrusoras conectadas en paralelo y a continuación se juntan formando una unidad que se lamina con filmes colectores.

45 50 Todos los procesos descritos hasta aquí tienen diversos inconvenientes: en los procesos de recubrimiento (1 - 1a) debe eliminarse siempre el disolvente orgánico o el agua (arrastrado por la solución o la dispersión polimérica). El disolvente restante produce el "decaimiento", es decir la disminución de la eficiencia de la batería y la falta de estabilidad del ciclo. El disolvente orgánico debe eliminarse por motivos económicos y medioambientales, lo cual implica altas temperaturas de secado o, en un proceso continuo, mayores tiempos de secado a temperaturas inferiores y empleo de vacío; lo mismo es aplicable a la separación de agua. En el film aparecen imperfecciones: falta de homogeneidad, agrietamiento en arrollamientos estrechos, menor adherencia a los colectores de corriente, deterioro de los colectores de corriente, infiltración del film a través del electrolito y similares. Al rellenar con electrolito, la masa anódica o catódica no se humecta suficientemente.

55 60 En el proceso 1b se dispone de porosidad para la absorción del electrolito, pero todos los demás inconvenientes citados para 1 -1a también se dan para 1b.

65 En el proceso se usa, entre otros, poli(óxido de etileno) (PEO) (patente US 4,818,643), que no da una estabilidad duradera a la batería en funcionamiento, es decir una estabilidad del ciclo < 100. El otro proceso de extrusión trabaja con electrolitos a base de EC/ $\gamma$ -BL (es decir, carbonato de etileno,  $\gamma$ -butirolactona) y LiClO<sub>4</sub> como sal conductora; este sistema también tiene una estabilidad del ciclo baja, < 100 (véase p.ej. la patente DE 100 20 031 A1), porque

en las condiciones de funcionamiento de la batería la  $\gamma$ -BL reacciona formando productos secundarios perjudiciales. El polímero reivindicado, PMM (poli(metacrilato de metilo)), tampoco es estable y produce reacciones secundarias negativas. Las recetas citadas en los ejemplos para el ánodo, el cátodo y el separador (polímero-gel electrolítico) y el proceso mencionado en el documento (1) no proporcionan ninguna batería operativa con los datos revelados.

5 Por consiguiente la presente invención tiene por objeto proporcionar un acumulador energético de litio-polímero con el cual se resuelven los problemas antes citados y, sobre todo, se observa un decaimiento claramente menor y una mayor estabilidad del ciclo.

10 Este objetivo se resuelve con el proceso de la presente invención según la reivindicación 1. En las reivindicaciones secundarias se definen formas de ejecución preferidas.

15 La presente invención evita las desventajas de los métodos conocidos, empleando un nuevo concepto de proceso con nuevos componentes. Las masas de los electrodos con la capa intermedia del separador aislante y la respectiva conexión irreversible a los colectores de corriente, más el subsiguiente empaquetamiento y el montaje de los polos positivo y negativo de la batería, constituyen un sistema extraordinariamente complejo. La colocación y alineación de los componentes son decisivas para la calidad del sistema litio-polímero. En los procesos conocidos, los respectivos componentes de las masas de electrodos, incluyendo en caso dado el separador, solo están distribuidos estadísticamente de manera aleatoria.

20 Según el proceso de la presente invención los componentes están colocados y ordenados de forma efectivamente optimizada. En la fig. 1 se representa la disposición esquemática.

25 Según la presente invención, la colocación y alineación específica de los componentes de las masas de electrodos tiene lugar en tres etapas de proceso sucesivas. La primera consiste en la combinación o mezcla íntima de la masa activa del electrodo con la(s) sal(es) conductora(s) y uno o más disolventes, preferiblemente con un disolvente aprótico. Para ello se mezclan íntimamente los componentes de manera que la sal conductora y el componente activo de la masa del electrodo entren en contacto directo. Si es necesario también puede incorporarse a la mezcla de esta etapa un aditivo salino conductor. Según una forma de ejecución especialmente preferida, la mezcla resultante de la combinación íntima de la sal conductora con la masa activa del electrodo se impregna o sumerge en un disolvente aprótico. Con ello se asegura la saturación y el contacto profundo entre los componentes activos.

30 A continuación, en una segunda etapa, la mezcla obtenida se mezcla íntimamente con un ligante polimérico que asegure la inclusión de los componentes de la masa activa del electrodo y de los aditivos en la matriz de polímero, sobre todo de un polímero eléctricamente conductor. Esto está representado gráficamente en la fig. 1.

35 Sigue luego, según la presente invención, una tercera etapa, en la cual todo el conjunto se extruye y después se lamina por separado sobre el material conductor de descarga, y dado el caso, las masas de electrodo laminadas se juntan con separador laminado en forma de capa sándwich. Las masas activa de electrodo así obtenidas presentan una disposición y alineación específica y por tanto están estructuralmente definidos con más exactitud de la que permitía el estado técnico, lográndose con ello mayor eficiencia y estabilidad.

40 En la fig. 1 se representa gráficamente la disposición y alineación específica de los componentes para las masas catódica y anódica. AEKM significa el componente activo de la masa del electrodo, ELP la matriz del polímero eléctricamente conductor y Z los aditivos, p.ej. sal conductora más disolvente (electrolito y/o sustancias auxiliares inorgánicas).

45 En la fig. 2a se representa una forma de ejecución del acumulador energético de Li-polímero obtenido según la presente invención. En ella el separador (S) está situado como capa intermedia independiente en estructura sándwich entre el ánodo (A) y el cátodo (K). Los conductores están representados como capas externas. Por el lado del ánodo hay un conductor de Al y por el lado del cátodo un conductor de Cu.

50 En la fig. 2b se representa otra forma de ejecución preferida del sistema del acumulador energético de Li-polímero obtenido según la presente invención. Ahí el separador (S) es parte integrante del cátodo (K) o del ánodo (A).

55 El componente activo de la masa del electrodo, EM (AKEM), puede humectarse e impregnarse con el sistema sal conductora (LS) + disolvente (LM) representado por Z y está incluido en una red (malla) de polímeros eléctricamente conductores (ELP). Los ELP pueden ser polímeros intrínsecamente conductores como el poliacetileno, polipirrol o similar, o bien ligantes poliméricos con aditivos eléctricamente conductores, p.ej. negro de humo, Sn o análogos.

60 Componente activo de la masa del electrodo:

Para el ánodo:

Grafito natural, molido, sin moler, modificado; grafito sintético, mesofases, microesferas, grafeno, polifenileno, poliacetileno: todos los materiales de C intercalables con Li.

65 Para el cátodo:

Ni, Co, Cr, Mo, Mn, Ti, óxidos de Zr intercalables con Li. Según la fig. 1 los componentes activos de la masa

del electrodo se pueden humectar o impregnar con sal conductora (LS), aditivos salinos conductores (LSA) y/o disolventes, p.ej. moliendo o agitando intensamente, dado el caso a temperaturas altas – preferiblemente hasta 100°C.

- 5 Como sales conductoras (LS) entran en consideración: (véase documento 1)  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ ,  $\text{Li}[\text{C}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3]$ , LiOB (oxalatoborato de Li) u otros organoboratos de Li y similares.

Aditivos salinos conductores (LSA) son: sales orgánicas de las LS arriba citadas, en las que el Li está sustituido por un radical orgánico, p.ej. imidazolilo<sup>+</sup>, además acetilacetato de Li, metaborato de Li, silicatos de Li, incluso naturales como espodumena, petalita, lepidolita, criolitionita; también fibras o polvo de carbono impregnables o revestibles con sales de Li (LS), asimismo MgO, BaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  o similares, que actúan como captadores de ácidos o adsorbentes de agua.

Disolventes conforme a la presente invención son los citados en el documento (1), sobre todo:

15 Carbonatos: carbonato de dietilo (DEC), carbonato de dimetilo (DMC), carbonato de etileno (EMC), carbonato de etileno (EC), carbonato de propileno (PC) y análogos.

Glicoléteres: dimetoxietano (DME) y oxazolidinonas homólogas: 3-metil-2-oxi-3Me 20 X y fluoroéteres análogos, en particular compuestos de bajo peso molecular con masas molares hasta 1500 y fluoroalquilmetacrilatos.

Preparación del componente activo de la masa de electrodo:

20 La elaboración se realiza preferiblemente excluyendo el aire (oxígeno e incluso nitrógeno); como gas protector se prefiere usar argón.

Por conveniencia los componentes activos se desgasifican al vacío, a temperaturas de 0 – 200°C, preferiblemente desde temperatura ambiente hasta 100°C, a presiones de 20 hasta  $10^{-4}$  Torr, preferiblemente de 2 hasta  $10^{-2}$  Torr, antes de ponerlos en contacto con LS, LSA o LM.

Para el mezclado intensivo sirven los molinos y los mezcladores usuales, e incluso los aparatos de ultrasonidos. (Literatura: Enciclopedia Ullmann de química industrial, vol. 2, 5-1 hasta 5-38, 7-1 hasta 7-36, 24-1, 25-1 hasta 25-31 hasta 27-16 [1988], VCH Weinheim).

Las modificaciones se pueden efectuar por reacción con compuestos de alquil-Li. En los ejemplos se comunican detalles para la obtención de los componentes activos de las masas de electrodos (AKEM).

Ligantes poliméricos:

35 Tal como se representa en la fig. 1 se prefieren los ligantes poliméricos, redes (mallas) o similares que sean eléctricamente conductores (ELP) y lleven incorporados LS, LSA, LM como aditivos (=Z) o estén revestidos por una envoltura de LS, LSA, si es preciso en combinación con LM (el disolvente).

40 Los ligantes poliméricos (PB) pueden ser en concreto polímeros con masas molares de 20.000 hasta 2 millones, preferiblemente de 30.000 hasta 500.000.

Se prefieren poliolefinas, polietileno, polipropileno, polibuteno, así como sus copolímeros, sobre todo con olefinas o ésteres del ácido acrílico o metacrílico con grupos alquilo de más de 3 átomos de carbono, también poliviniléteres, así como poliestireno y copolímeros con butadieno o isopreno, preferiblemente copolímeros en bloque preparados aniónicamente, y además caucho, p.ej. caucho de butilo y/o SBR o polidienos (obtenidos con catalizadores Ziegler/Natta: literatura.: H.G. Elias, Makromoleküle vol. 2, p. 141 [1992] editorial Hüthig u. Wepf - Basilea), asimismo fluoroelastómeros, preferiblemente copolímeros o terpolímeros a base de PVDF, HFP, TFE y/o derivados perfluoroalcoxídicos (Literatura: Enciclopedia Ullmann de química industrial, vol. A 11, p. 402-427, editorial VCH - Weinheim 1988).

50 Asimismo entran en consideración poliéteres preparados a partir de los óxidos de etileno, propeno, buteno, como homopolímeros y/o copolímeros, preferiblemente con grupos terminales bloqueados, también se puede emplear polivinilpirrolidona y sus copolímeros, p.ej. con vinilimidazol, ésteres del ácido metacrílico o vinilcaprolactama.

55 Siguiendo el proceso de la presente invención, los ligantes poliméricos (PB) arriba citados como polímeros eléctricamente conductores (ELP) se introducen en el sistema de la batería de Li, en el cual son activos.

Los ELP de la presente invención pueden prepararse normalmente por incorporación de LS, LSA y LM o por recubrimiento con los mismos. Por ejemplo, un PB (Styroflex®: polímero tribloque de estireno/butadieno/estireno) se carga con 20% en peso de fibras de carbono (Literatura: Enciclopedia Ullmann de química industrial, vol. A 11, p. 42-64) y luego se recubre con polivinilpirrolidona (Luviskol®) más LiOB/dimetoxietano y se utiliza como matriz para la masa activa del ánodo o del cátodo. Como PB pueden usarse análogamente fluoroelastómeros como Kynar 2801® y/o Dyneon THV 200®, los cuales se mezclan con una solución de LM: EC/PC y LS:  $\text{LiPF}_6$  con LSA: MgO y, dado el caso, con fibras de carbono. Siempre son posibles otras composiciones de disolventes, sales conductoras y aditivos salinos conductores. En los ejemplos se describen los detalles compositivos y técnicos del proceso de preparación.

65 Cuando se utilizan polímeros intrínsecamente conductores como poliacetileno, polipirrol, polianilina o incluso fibras

de carbono, éstos se impregnan preferiblemente con sal conductora + disolvente (LiOB + DMC/DEC) y luego se emplean como rejilla, red o similar, para fijar la masa de electrodo, si es necesario en combinación p.ej. con los otros ligantes poliméricos arriba citados.

- 5 El separador S es una capa intermedia que separa ánodo y cátodo. Preferiblemente es una lámina, malla, napa, tela o similar que además del efecto de separación debe tener las siguientes características y funciones:
- a) suficiente conductividad para el transporte iónico de los componentes de la sal conductora,
  - b) reserva de sal conductora y disolvente,
  - c) flexibilidad,
  - 10 d) fusible en caso de carga máxima,
  - e) ningún mecanismo de fallo durante el funcionamiento normal de la batería, de la carga y descarga definida.

El separador puede usarse como capa intermedia independiente (fig. 2a), pero también como parte integrante del cátodo o del ánodo (fig. 2b).

15 Estructura tricapa

El sistema ánodo/separador/cátodo con sus respectivos conductores se lamina formando un agregado.

20 Según la fig. 2b los lados del ánodo y del cátodo, especialmente los opuestos a los conductores, pueden llevar una capa de separador; como alternativa también puede ir un solo electrodo (ánodo o cátodo) provisto de capa separadora.

25 El separador consta preferiblemente de polímeros orgánicos (como se ha descrito anteriormente p.ej. para el ligante polimérico PB) y, dado el caso, de sal conductora, aditivos salinos conductores y/o disolvente. Para el uso de la presente invención se prefieren las estructuras porosas. La elaboración tiene lugar p.ej. por extrusión, por colada, por recubrimiento o similar.

30 Conductores: sirven para llevar la corriente generada en la batería (al polo positivo o negativo de la batería); deben estar firmemente adheridos a las masas de los electrodos y tener la mínima resistencia posible al paso de corriente eléctrica.

35 Como conductores entran en consideración las fibras de carbono, el grafito, los polímeros y/o metales eléctricamente conductores; el conductor del cátodo va preferentemente imprimado, p.ej. con negro de humo/terpolímero Dyneon THV.

40 Los conductores se elaboran según el procedimiento técnico habitual. A continuación se revelan algunas masas anódicas y catódicas. Los detalles pueden verse en los ejemplos. Los sistemas de la presente invención sirven como acumuladores de energía y también como sensores y diodos fotovoltaicos.

A continuación se indican ejemplos de formas de ejecución de las masas de electrodo.

Masa anódica AM I

		% en peso
1.	Ligante polimérico: Kynar 2801®	
2.	Poliéter: Polyox WSR 301®	5
3.	Grafito (sintético): MCMB®	3
4.	Aditivo salino conductor: Acetilacetato de Li	1
5.	Disolvente: Carbonato de etileno EC	5
6.	Grafito (natural): a) UF80	65
	Disolventes: b) Dimetoxietano: DME	1
	c) Carbonato de dietilo: DEC	4
	d) Carbonato de dimetilo: DMC	4
	e) Triflato de Li	8

} Mezcla 1

} Mezcla 2

Los componentes 1-5 se mezclan intensamente (2 h) a temperatura ambiente y luego se combinan con los componentes de la mezcla 2 que figuran bajo 6. (1 h a temperatura ambiente).

La mezcla 2 se prepara combinando el grafito con la sal conductora y moliendo durante unos 30 minutos a temperatura ambiente, tras lo cual se añaden sucesivamente los disolventes arriba indicados y se agita 1 - 2h más.

5

Masa anódica AM II

En vez del poliéter 2. se usa polivinilpirrolidona (Luviskol®) de masa molar 100.000.

10

El proceso se realiza en atmósfera de argón, los grafitos se calientan al vacío, a 100°C y 0,1 Torr.

Masa anódica AM III

Como aditivo salino conductor 4. se usa metaborato de Li (LiBO<sub>2</sub>).

15

Masa anódica AM IV

Como sal conductora 6. e) se usa oxalatoborato de Li (LiOB).

20

Masa anódica AM V

Como sal conductora 6. e) se usa LiPF<sub>6</sub>.

25

Masa anódica AM VI

Como grafito 6. a) se usa el grafito molido Kropfmühl-GBL®.

Masa anódica AM VII

30

Igual que la AM VI, pero como sal conductora 6. e) se usa LiPF<sub>6</sub>.

Masa anódica AM VIII

Como ligante polimérico 1 se usa Dyneon THV200®.

35

Masa anódica AM IX

Como aditivo salino conductor 4. se usa LiBF<sub>4</sub>.

40

Masa anódica AM X

Como disolvente 6. d) se usa el perfluoroéter Krytox® (masa molar ≈ 500).

45

Masa anódica AM XI

Como disolvente 6. d) se usa perfluoro(propilviniléter).

Masa anódica AM XII

50

Como disolvente 6. d) se usa el perfluoroéter FC-75® (3M) (perfluorobutiltetrahidrofurano).

Todas las masas anódicas se basan en la AM I (si no se ha hecho referencia a otras masas).

Masa catódica KM I

		% en peso
1. Óxido metálico intercalado con Li:	Óxido de Co	70
2. Ligante polimérico:	Kynar 2801	5
3. Aditivo polimérico:	Aceite de polibutadieno 5-8000	5
4. Sal conductora:	Triflato de Li	5
5. Aditivo salino conductor:	Acetilacetato de Li	2
6. Disolvente:	a) DME	1
	b) EC	6
	c) DEC	4
	d) DMC	2
		<u>100</u>

55

Se prepara mezclando el Li-óxido de Co 1) con el triflato de Li 4) y el acetilacetato de Li 5). Después se añade la mezcla de ligante polimérico 2), aditivo polimérico 3) y disolventes 6.a)-6.d), preparada a temperaturas de 30 – 80°C, y se mezcla intensamente durante 2 h a la temperatura ambiente.

#### 5 Masa catódica KM II

En la composición corresponde a KM I, pero la mezcla se efectúa en distinto orden:

Al Li-óxido de Co se le añaden 60 partes de la sal conductora 4) así como el disolvente 6.c) y se mezcla íntimamente a la temperatura ambiente durante 1 h. Luego se agrega la mezcla de Li-óxido de Co (10 partes), aditivo salino conductor 5), ligante polimérico 2), aditivo polimérico 3) y los disolventes 6.a), 6.c), 6.d) y se mezcla intensamente 2 h más a temperatura ambiente.

#### Masa catódica KM III

15 Como óxido metálico intercalado con Li 1) se usa una mezcla de Li-óxido de Ni/Li-óxido de Co (1:1 en peso).

#### Masa catódica KM IV

20 Como sal conductora 4) se usa  $\text{LiPF}_6$ .

#### Masa catódica KM V

Como aditivo polimérico 3) se usa polivinilpirrolidona (Luviskol®).

#### 25 Masa catódica KM VI

Como sal conductora 4) se usa Li(trifluorometilsulfonyl)imida,  $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$ .

#### Masa catódica KM VII

30 Como sal conductora 4) se usa oxalatoborato de Li (LiOB).

#### Masa catódica KM VIII

35 Como óxido metálico intercalado con Li 1) se usa 65% en peso de óxido de Mn de espinela y luego el Li-óxido de Mn se mezcla con 5% en peso de negro de humo Ensaco®, la sal conductora 4) y el aditivo salino conductor 5) acetilacetato de Li, más el disolvente 6.b) EC, y se muele durante 30 minutos a temperatura ambiente en un molino de bolas; a continuación se añade la mezcla de los restantes componentes, ligante polimérico 2), aditivo polimérico 3) y los disolventes 6.a), 6.c), 6.d), y se mezcla a temperatura ambiente durante 60 minutos (40 V/min).

40 Todas las masas catódicas se basan en la KM I, si no se indica lo contrario.

#### Ejemplo 1

45 La masa anódica AM I se extruyó bajo atmósfera de gas protector (Ar) en una extrusora Collin a temperaturas de 100 - 105°C, con dosificación simultánea de 8 partes de trifluorometiléter (F 5a®, de Hoechst), y se extrajo a través de una boquilla de rendija ancha (150 mm de ancho, 15 - 20  $\mu\text{m}$  de espesor) y se laminó directamente (80°C) sobre una hoja de Cu (9  $\mu\text{m}$  de espesor). El conjunto resultante de Cu-conductor con masa anódica se agrupó en una etapa adicional formando un sistema de batería (proceso continuo en una laminadora calentada a 80°C).

#### Ejemplo 2

55 La masa catódica KM I se extruye (análogamente a la masa anódica AM I del ejemplo 1) bajo atmósfera de argón como gas protector en una extrusora Collin a 100 - 105°C (150 mm de ancho y 20 - 25  $\mu\text{m}$  de espesor) y a la salida de la boquilla de rendija ancha se lamina directamente sobre una hoja de Al imprimada (espesor: 12  $\mu\text{m}$ , espesor de la capa de imprimación: 3  $\mu\text{m}$ ) y se combina con una lámina separadora (Solupren®) impregnada con una solución de  $\text{LiPF}_6$  1 M en monoglicol con tetrafluoroetiléter ( $\text{HC}_2\text{F}_4\text{-O-C}_2\text{F}_4\text{H}$ ) y después se lamina en continuo con el ánodo descrito en el ejemplo 1.

#### Ejemplo 3

65 El sistema (ej. 1 – ej. 2) elaborado adecuadamente se enrolla en forma de bobina, se encierra en una carcasa y por soldadura láser de los conductores de los electrodos a los polos positivo y negativo se transforma en una batería apta para el uso. La batería tiene un diámetro de 8 cm; se carga galvanostáticamente (cargador Digatron), 1ª etapa hasta aprox. 3 voltios, luego hasta 3,5 voltios y por último hasta 4,1 voltios, con 0,15  $\text{mA}/\text{cm}^2$  respectivamente. La descarga tiene lugar con 0,15  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . La capacidad de descarga es de 43 Ah para una lámina activa de 1,5  $\text{m}^2$ . La

estabilidad del ciclo es > 300, el “decaimiento” es casi siempre inferior al 2%. Si en vez de Solopur® se emplea un separador Celgard®, los resultados obtenidos son igualmente buenos:

Ejemplo	4	5	6	7	8	9
Masa anódica AM	II	III	IV	V	VI	VII
Masa catódica MK	II	III	IV	V	VI	VII
Separador S	II	III	IV	V	VI	VII
Capacidad de descarga	43	42	44	42	42	43
Estabilidad del ciclo	> 300	> 300	> 300	> 300	> 200	> 300
Decaimiento	≈ 2%	≈ 1%	≈ 1%	≈ 1-2%	≈ 1%	≈ 1%

5 La elaboración se realizó según los ejemplos 1 – 3, como separador se usó (los datos entre paréntesis son partes en peso):

SII	Kynar 2801 (30)	Styroflex (2)	MgO (4)	LiPF <sub>6</sub> 1 M en EC/DC	(64)
SIII	Dyneon THV 200 (32)		MgO (8)	LiPF <sub>6</sub> 1 M en EC/DC	(60)
SIV	Polipropileno (20)	Polivinilpirrolidona (10)	MgO (10)	LiPF <sub>6</sub> 1 M en EC/DC	(60)
SV	Kynar 2801 (30)	Styroflex (2)	Li-acac (8)	LiOB 1 M en DME	(60)
SVI	Kynar 2801 (30)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5)	LiOB (5)	Triflato de Li 1 M en EC/DC	(60)
SVII	Kynar 2801 (30)	Styroflex (5)	MgO (5)	LiPF <sub>6</sub> 1 M en EC/DC	(60)

10 Ejemplos comparativos:

Si no se trabaja en las condiciones de la presente invención, es decir:

1. desgasificar las masas activas,
  2. mezclar intensamente y “madurar” (humectar) la LS, LSA en atmósfera de gas protector (argón),
  3. mezclar por separado en dos etapas los componentes activos, se alcanzan estabilidades de ciclo de 50 - 150 con un decaimiento > 2,5%.
- 15

## REIVINDICACIONES

1. Proceso para elaborar un acumulador energético de litio-polímero dotado de una masa catódica activa, una masa anódica activa y un conductor,  
5 **caracterizado porque**  
en una primera etapa las masas activas de los electrodos se muelen o se mezclan intensamente con sal conductora y, dado el caso, con aditivo salino conductor y disolvente, en una segunda etapa se mezclan íntimamente con un ligante polimérico y luego, en una tercera etapa, se extruyen y se laminan por separado sobre el material conductor y las masas de electrodo laminadas, si es preciso con una capa sándwich de separado laminado, se agregan de  
10 manera que las masas de electrodo activas presentan estructuras definidas.
2. Proceso según la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la primera etapa la mezcla de masas activas de electrodo y sal conductora se impregna con disolvente aprótico.
- 15 3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** las masas activas de electrodo se desgasifican a temperaturas comprendidas entre -20 y 200°C, preferiblemente entre 20 y 150°C, sobre todo entre temperatura ambiente y 100°C, antes de usarlas.
- 20 4. Proceso según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** todas las operaciones se llevan a cabo bajo atmósfera de gas protector, preferiblemente argón, y/o perfluoroalquiléteres.
- 25 5. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las masas activas de electrodo para el ánodo se eligen del grupo formado por grafitos sintéticos y/o naturales intercalables con Li, preferiblemente aquellos que poseen estructuras globulares, grafenos, polifenilenos, poliacetilenos, fibras de carbono nanodimensionadas, preferiblemente de estructura porosa o huecas.
- 30 6. Proceso según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la masa anódica activa se emplea en cantidades del 50 – 85% en peso.
- 35 7. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la masa activa de electrodo para el cátodo se elige del grupo formado por óxidos de Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni intercalables con Li, solos o combinados, preferiblemente en forma orientada con estructuras reticulares distorsionadas.
- 40 8. Proceso según la reivindicación 7, **caracterizado porque** la masa catódica activa se emplea en cantidades del 50 – 85% en peso.
- 45 9. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la sal conductora se escoge del grupo constituido por compuestos de litio tales como los organoboratos de Li, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, trifluorometan-sulfonato de litio, litio-trifluorometilsulfonil-imida, -metida o -bismetida.
- 50 10. Proceso según la reivindicación 9, **caracterizado porque** la sal conductora se emplea en cantidades del 10 hasta el 100% en peso respecto a los correspondientes materiales activos del electrodo.
- 55 11. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el aditivo salino conductor se escoge del grupo formado por las sales de iminio y/o de imidio de las sales conductoras según la reivindicación 8, compuestos de litio tales como acetilacetato de litio, metaborato de litio, silicato de litio, incluyendo silicatos naturales de litio como la espodumena, captadores de ácidos como MgO, BaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, así como fibras y/o polvos de carbono preferiblemente impregnados o recubiertos de sales de litio.
- 60 12. Proceso según la reivindicación 11, **caracterizado porque** el aditivo salino conductor se usa en cantidades del 0,1 al 30% en peso respecto a la cantidad de sal conductora.
- 65 13. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el disolvente empleado para disolver o dispersar las sales conductoras o los aditivos salinos conductores y esponjar el ligante orgánico polimérico se escoge del grupo constituido por carbonatos de alquilo, glicoléteres, ureas sustituidas y/o cíclicas, fluoroéteres y metacrilatos de fluoroalquilo.
14. Proceso según la reivindicación 13, **caracterizado porque** como disolvente se usan fluoroéteres de masa molar hasta 1500.
15. Proceso según la reivindicación 13 o 14, **caracterizado porque** el disolvente se utiliza en cantidades del 1 hasta el 100% en peso respecto a la sal conductora.
16. Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el ligante polimérico se escoge del grupo constituido por poliolefinas, polietileno, polivinilpirrolidona, polibutenos, así como sus homólogos y copolímeros, poliviniléteres, poliestireno y sus copolímeros con butadieno o isopreno, copolímeros en bloque preparados

aniónicamente, caucho SBR, Cu-polibutadienos, fluoroelastómeros, copolímeros o terpolímeros a base de fluoruro de vinilideno, hexafluoropropeno y tetrafluoroeteno, derivados perfluoroalcoxídicos, polialquilenóxidos con grupos terminales bloqueados, éteres cíclicos, incluyendo los de tipo corona, así como éteres de almidones y azúcares.

- 5     **17.**    Proceso según la reivindicación 16, **caracterizado porque** el ligante polimérico se utiliza en cantidades del 5 hasta el 30% en peso respecto a las correspondientes masas activas de electrodo.
- 10    **18.**    Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como separador se emplean láminas, redes, telas y/o napas.
- 15    **19.**    Proceso según la reivindicación 18, **caracterizado porque**, al agregarlo con el ánodo y el cátodo, el separador se mezcla con sal conductora, aditivo salino conductor y disolvente.
- 20    **20.**    Proceso según la reivindicación 18, **caracterizado porque** el separador se extruye sobre un substrato laminar, independientemente de las masas activas de electrodo, y en este momento ya contiene sal conductora, aditivo salino conductor y/o disolvente.
- 25    **21.**    Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las masas de electrodo se preparan por etapas, mezclando íntimamente los correspondientes componentes activos con cantidades proporcionales de sal conductora y/o aditivo salino conductor y/o disolvente, por ejemplo en un lecho fluido o en un baño de ultrasonidos.
- 30    **22.**    Proceso según la reivindicación 18, **caracterizado porque** en una etapa posterior del proceso se incorporan los demás componentes de los electrodos, preferentemente mediante una calandria o extrusora.
- 35    **23.**    Proceso según una de las reivindicaciones 16 o 17, **caracterizado porque** el ligante polimérico se usa como compuesto o carga conductora, con adiciones de negro de humo conductor, fibras de carbono, sales conductoras y/o aditivos salinos conductores, y preferentemente esponjado con el disolvente.
- 40    **24.**    Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como conductores se emplean láminas metálicas, telas de fibra de carbono, redes y/o láminas de poliacetileno.
- 45    **25.**    Proceso según la reivindicación 24, **caracterizado porque** como conductor catódico se usa hoja de Al imprimada.
- 50    **26.**    Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los electrodos se laminan, con o sin conductores, junto con el separador, que forma una capa intermedia; el ánodo y el cátodo llevan respectivamente una capa separadora, y la unión de los electrodos se realiza mediante ambas capas separadoras.
- 55    **27.**    Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el acumulador energético de litio se elabora continua o discontinuamente.
- 60    **28.**    Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, para elaborar una batería de litio-polímero por laminación y/o arrollamiento, seguido de empaquetamiento y montaje de los polos.
- 65    **29.**    Proceso según una de las reivindicaciones anteriores, para elaborar sistemas electroforéticos, diodos o sensores.

Fig. 1

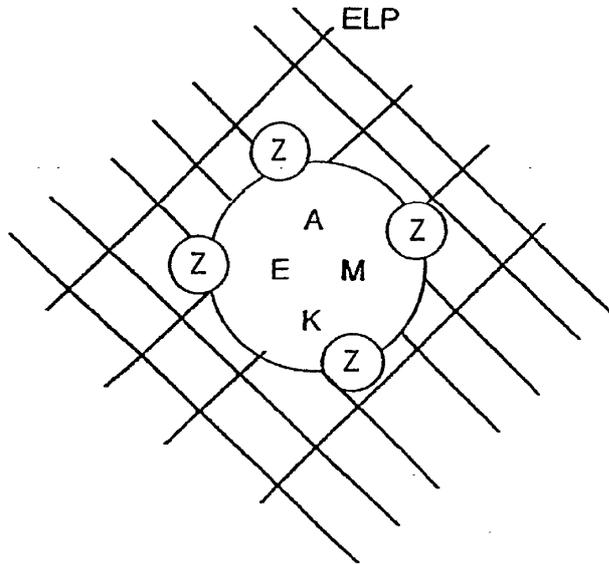


Fig. 2a

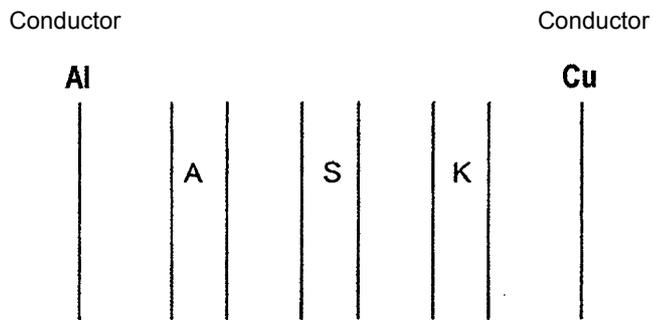


Fig. 2b

