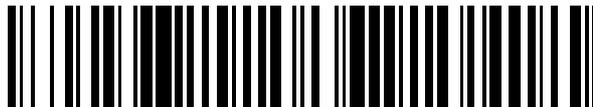


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 452 728**

51 Int. Cl.:

H01M 10/05 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/1399 (2010.01)

H01M 4/1393 (2010.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2003 E 03772294 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 1652261**

54 Título: **Acumulador de energía de litio-polímero y método para producirlo**

30 Prioridad:

04.11.2002 DE 10251238

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

02.04.2014

73 Titular/es:

**DILO TRADING AG (100.0%)
GUBELSTRASSE 19
6300 ZUG, CH**

72 Inventor/es:

**NAARMANN, HERBERT y
KRUGER, FRANZ, JOSEF**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 452 728 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 de litio-polímero y método para producirlo

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

10 Los acumuladores de litio-polímero son baterías de Li-polímero que se elaboran según un método especial y nuevos conceptos, y asimismo con nuevos componentes. Las baterías de Li-polímero constan de ánodo, cátodo y un electrolito polimérico como separador.

15 El ánodo, el cátodo y el separador se juntan formando un compuesto donde el separador sirve de capa intermedia del ánodo/cátodo. Luego el compuesto obtenido se transforma en capas múltiples y celdas prismáticas o enrolladas. Una vez montada, después de encapsular e instalar los polos se dispone de una batería lista para funcionar, con un voltaje de unos 4 voltios y tiempos de ciclo > 300.

20 Los detalles de fabricación y del sistema son conocidos de la literatura y se pueden extraer del "Handbook of Battery Materials", editado por J.O. Besenhard, editorial VCH, Weinheim, 1999 (documento 1). Los métodos especiales de fabricación, como p.ej. el denominado proceso Bellcore, están descritos en "Lithium Ion Batteries", editado por M. Wakihara y O. Yamamoto, editorial VCH, Weinheim, 1998, p. 235 y fig. 10.9 (documento 2).

25 Para fabricar la batería de litio-polímero se utilizan en principio diferentes procesos. Una variante es el proceso de recubrimiento, en el cual el o los ligantes poliméricos requeridos para las masas catódicas y anódicas se disuelven (p.ej. aproximadamente 5-10% de fluoroelastómero, homo o copolímero, en p.ej. N-metil-pirrolidona (NMP)) y esta disolución polimérica se mezcla con aditivos específicos del cátodo o del ánodo, como óxidos metálicos o carbonos (negro de humo, grafito o similares) intercalables en el Li y se dispersa. Después la dispersión se aplica mediante técnicas filmógenas adecuadas sobre colectores de corriente (láminas, cintas, mallas o similares – preferentemente de Cu para el ánodo y preferentemente de Al para el cátodo).

30 Una variante (1a) de la técnica de recubrimiento arriba descrita consiste en usar dispersiones poliméricas acuosas en lugar de disoluciones poliméricas con disolventes orgánicos. Una vez secos, los recubrimientos obtenidos según 1 o 1a (devanados) se convierten en celdas prismáticas o enrolladas, utilizando como capa intermedia un separador, p.ej. de Cellgard o similares, dotados de estructuras porosas. El sistema así preparado se encapsula y antes de sellarlo se rellena con disolución salina conductora (electrolito) (es decir, sal conductora disuelta en disolventes apróticos) (p.ej. haciendo vacío).

40 El proceso Bellcore (1b) es una variante de la técnica de recubrimiento. En este caso la masa anódica o catódica ya lleva incorporado un componente (p.ej. ftalato de dibutilo, DBP) que se extrae en dicho proceso Bellcore (véase documento 2) antes de agrupar ánodo/cátodo/separador, a fin de conseguir suficiente porosidad, es decir, poder de absorción de la disolución salina conductora (electrolito).

45 Otro proceso (2) radicalmente distinto es la extrusión de p.ej. separador (polímero-gel electrolítico) y p.ej. un cátodo (patente US 4,818,643 correspondiente a EP 0 145 498 B1 y DE 3485832T) o la extrusión de ánodo, separador y cátodo en extrusoras conectadas en paralelo, seguida de su agrupación (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 libres de disolventes soporte, se extruyen en extrusoras conectadas en paralelo y a continuación se juntan formando una unidad que se lamina con filmes colectores.

50 Todos los métodos descritos hasta la fecha tienen distintos inconvenientes: en los procesos de recubrimiento (1 - 1a) hay que eliminar en cualquier caso el disolvente orgánico o el agua (de la solución polimérica o de la dispersión, respectivamente). El disolvente restante produce "decaimiento", es decir disminución de la eficiencia de la batería y 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 defectos: falta de homogeneidad, agrietamiento en los arrollamientos estrechos, menor adherencia sobre los colectores de corriente, deterioro de los colectores de corriente, infiltración del electrolito en el film y similares. Al rellenar con electrolito no se humecta suficientemente la masa anódica ni la masa catódica.

60 El proceso 1b proporciona la porosidad necesaria para absorber el electrolito, pero tiene todas las otras desventajas citadas en el caso de los procesos 1 - 1a.

65 En el proceso de extrusión se utiliza entre otros poli(óxido de etileno) (PEO) (patente US 4,818,643), que no da una estabilidad prolongada durante el funcionamiento de la batería, es decir una estabilidad del ciclo < 100. El otro proceso de extrusión trabaja con electrolitos basados en EC/ γ -BL (es decir, carbonato de etileno, γ -butirolactona) con LiClO₄ como sal conductora. Este sistema también tiene poca estabilidad del ciclo, < 100 (véase p.ej. la patente DE 100 20 031 A1), porque la γ -BL reacciona durante el funcionamiento de la batería dando productos secundarios

perjudiciales. El polímero reivindicado, PMM (poli(metacrilato de metilo)), tampoco es estable y produce reacciones secundarias negativas.

5 Las patentes DE 101 18 639 A1, 100 20 031 A1 y el libro "The 19th International Seminar & Exhibit on Primary Secondary Batteries" de US, 11-14 de marzo de 2002, revelan respectivamente métodos según el concepto general de la reivindicación 1.

10 La presente invención tiene por objeto un método para elaborar un acumulador de energía de litio-polímero y con los acumuladores de litio-polímero producidos mediante este método resolver los problemas antedichos, sobre todo que no se observe ningún decaimiento y que el acumulador de energía tenga un ciclo más estable.

Este objetivo se resuelve con el método de la presente invención según las reivindicaciones 1 y 34 de la patente. En las reivindicaciones secundarias se definen formas de ejecución preferidas.

15 La presente invención evita los inconvenientes de los métodos conocidos mediante 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 posterior encapsulado y el montaje de los polos positivo y negativo de la batería, constituyen un sistema extraordinariamente complejo. La alineación y la distribución de los
20 componentes son decisivas para la calidad del sistema litio-polímero. En los procesos conocidos, los respectivos componentes de las masas de los electrodos - incluyendo también el separador, dado el caso - están distribuidos estadísticamente de manera aleatoria.

En el proceso de la presente invención los componentes se alinean y distribuyen de forma específica y eficazmente optimizada.

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

30 En la fig. 2a se representa una forma de ejecución del acumulador de energía de litio-polímero obtenido mediante la presente invención. El separador (S) está situado como capa intermedia independiente, tipo sándwich, entre el ánodo (A) y el cátodo (K). Los conductores están representados como capas externas. Por el lado del ánodo el conductor es de Al y por el lado del cátodo de Cu.

35 En la fig. 2b se representa otra forma de ejecución preferida de la estructura del acumulador de energía de litio-polímero obtenido mediante la presente invención. En ella el separador (S) es parte integrante del cátodo (K) y del ánodo (A).

40 El componente activo de la masa de electrodo EM (AKEM) puede humectarse e impregnarse con el sistema sal conductora (LS) ± disolvente (LM), representado por Z, y va incluido en una red (malla) de polímeros eléctricamente conductores (ELP).

Componente activo de la masa del electrodo:

45 Para el ánodo:

Grafito natural, molido, sin moler, modificado. Grafito sintético, mesofases, microesferas, grafeno, polifenileno, poliacetileno: todos los materiales de C que pueden intercalarse con Li.

50 Para el cátodo:

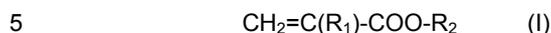
Ni, Co, Cr, Mo, Mn, Ti, óxidos de Zr que pueden intercalarse con Li. Según la fig. 1 los componentes activos de la masa del electrodo se pueden humectar o impregnar con sal conductora (LS) y disolventes, y dado el caso con aditivos salinos conductores (LSA), p.ej. moliendo o agitando intensamente, si es preciso a temperaturas altas, preferiblemente hasta 100°C.

55 Como sales conductoras LS pueden usarse (véase documento 1): LiPF_6 , LiCF_3SO_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⁺, también acetilacetato de Li, metaborato de Li, silicatos de Li, incluso los naturales como espodumena, petalita, lepidolita, criolitionita; además fibras o polvo de carbono impregnadas o revestidas con sales de Li (LS); asimismo MgO , BaO , Al_2O_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:

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

Glicoléteres: dimetoxietano, DME, y oxazolidinonas homólogas: en particular compuestos de bajo peso molecular con masas molares hasta 1500 y metacrilatos de fluoroalquilo: los derivados fluorados idóneos son compuestos de la siguiente fórmula general I:



donde $\text{R}_1 = \text{H}$ o preferiblemente CH_3
 $\text{R}_2 =$ perfluoroalquilo o p.ej.

10 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilmetacrilato-alquiléter con C2 hasta C20;
 metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-hexafluorobutilo;
 metacrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo;
 metacrilato de perfluorooctilo;

15 metacrilato de trifluorometoxilo $\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{-O-CF}_3$,
 también monómeros con radicales éter o carbonato, como metacrilato de metoxietilo
 $(\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_2\text{CH}_2\text{-O-CH}_3)$ o p.ej. dimetacrilato de hexafluoro-1,5-pentanodiilo
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{-OOC-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ y/o monómeros como vinilpiridina, vinilpirrolidona y análogos.

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.

25 Los componentes activos se desgasifican convenientemente 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.

30 Para mezclar intensivamente 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).

35 La característica fundamental de la presente invención es la preparación de "lotes" (literatura: Elias Makromoleküle, vol. 2, p. 332 [1992], editorial Hüthig und Wepf, Basilea). Los "lotes" o "mezclas previas" ("*masterbatches*") son concentrados poliméricos de sustancia activa. Las modificaciones se pueden efectuar por reacción con compuestos de alquilen-Li. En los ejemplos se dan detalles para la obtención de los componentes activos de las masas de los electrodos (AKEM).

Ligantes poliméricos:

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

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

50 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, asimismo 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 und Wepf - Basilea), asimismo elastómeros fluorados, preferiblemente copolímeros y terpolímeros basados en PVDF, HFP, TFE y/o derivados perfluoroalcoxídicos (literatura: Enciclopedia Ullmann de química industrial, vol. A 11, p. 402-427, editorial VCH - Weinheim 1988). También entran en consideración poliéteres preparados a partir de los óxidos de etileno, propeno, buteno, como homopolímeros y/o copolímeros, preferiblemente con grupos terminales bloqueados; además puede usarse polivinilpirrolidona y sus copolímeros, p.ej. con vinilimidazol, ésteres de ácido metacrílico o vinilcaprolactama.

55 En 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 y ahí son activos.

60 Normalmente los ELP de la presente invención pueden prepararse incorporándoles LS, LSA y LM o recubriéndolos 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 elastómeros fluorados como Kynar 2801[®] y/o Dyneon THV 200[®], los cuales se mezclan con una solución de LM: EC/PC y LS: LiPF₆ 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.

5 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 usan como rejilla, red o similar para fijar las masas de electrodo, si es necesario en combinación p.ej. con los otros ligantes poliméricos arriba citados.

10 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,
- 15 d) fusible en caso de carga máxima,
- e) ausencia de mecanismos de fallo durante la carga y descarga definida para la actividad normal de la batería.

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

Estructura tricapa

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

25 El o los conductores van preferiblemente provistos de capas de imprimación, de 0,1 hasta 10 µm, formadas por ligantes poliméricos, aditivos eléctricamente conductores (basados en C) y aditivos como boratos, silicatos, SnO, cromatos o similares.

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

35 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 disolventes. 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.

40 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.

45 Como conductores se pueden usar fibras de carbono, grafito, polímeros y/o metales eléctricamente conductores. El conductor del cátodo va preferentemente imprimado, p.ej. con negro de humo/terpolímero Dyneon 35 THV. Sobre todo se prefiere dejar la superficie de los conductores libre de grasa y de recubrimientos, para poder aplicar luego la imprimación o las masas activas de los electrodos.

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.

50 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® + divinilbenceno	4 + 1
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): UF80	65
7.	Disolvente:	
	a) Dimetoxietano: DME	1
	b) Carbonato de dietilo: DEC	4
	c) Carbonato de dimetilo: DMC	4
8.	Sal conductora: Triflato de Li	8

*El éter se bloqueó con sulfato de dimetilo antes de usarlo, es decir con grupos finales -OCH₃

ES 2 452 728 T3

Los componentes 1, 3 y 4 se mezclan intensamente a temperatura ambiente (2 h) y luego se añaden 4, 5, 7a, 7b, 7c (mezclando 1 h a temperatura ambiente).

5 En paralelo se mezcla el grafito con la sal conductora 8 y se muele unos 30 minutos a temperatura ambiente, luego se agrega sucesivamente el poliéter bloqueado y el disolvente 7c y se agita 1,5 h más (a temperatura ambiente). Los grafitos empleados 3 y 6 se desgasificaron antes del uso a 10-2 Torr y 100°C y luego se utilizaron bajo atmósfera de argón.

Masa anódica AM II

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

15 El proceso se realiza en atmósfera de argón; los grafitos se calientan al vacío, a 100°C y 0,1 Torr, y luego se hacen reaccionar a temperatura ambiente con n-butil-litio (al 5% en hexano) (10 ml de n-butil-litio sobre 100 g de grafito) y a continuación se calienta como arriba y se procesa.

Masa anódica AM III

20 Como aditivo salino conductor 4 se usa metaborato de Li (LiBO₂) y como sal conductora 8 LiPF₆ + MgO (7:1).

Masa anódica AM IV

Como sal conductora 8 se usa oxalatoborato de Li (LiOB) y en vez de divinilbenceno vinilpirrolidona.

25 Masa anódica AM V

Como sal conductora 8 se usa LiPF₆ con oxalatoborato de Li 4:4.

Masa anódica AM VI

30 Como grafito 6 se usa grafito Kropfmühl GBL® molido.

Masa anódica AM VII

35 Como AM VI, pero como sal conductora 8 se usa LiPF₆ + MgO (7:1).

Masa anódica AM VIII

40 Como ligante polimérico 1 se usa Dyneon THV200®.

Masa anódica AM IX

Como aditivo salino conductor 4 se usa oxalatoborato de Li.

45 Masa anódica AM X

Como disolvente 7b se usa el perfluoroéter (masa molar ≈ 500) Krytox®.

Masa anódica AM XI

50 Como disolvente 7b se usa perfluoro(propilviniléter).

Masa anódica AM XII

55 Como disolvente 7b se usa el perfluoroéter FC-75® (3M). (Perfluorobutiltetrahidrofurano).

La base de todas las masas anódicas es la AM I (si no se ha hecho referencia a otras masas).

Masa anódica AM XIII

60 Como ligante polimérico 1 se utiliza 4% en peso de Kynar 2801 hinchado con 1% en peso de metacrilato de octafluoropentilo, y se mezcla con 10% en peso de grafito 6 UF8®, moliendo interiormente (en atmósfera protectora de argón); luego se agrega 5% en peso de Polyox WSR 301®, previamente esterificado en los grupos OH terminales con grupos de ácido metacrílico, y 8% en peso de sal conductora 8 triflato y se muele de nuevo durante 60 minutos; a continuación se añaden al producto molido 60 partes de grafito 6 UF8® y los disolventes 7a-7c + 5, así como 1% en peso de acetilacetato de Li como aditivo salino conductor, y se muele de nuevo durante 60 minutos a 50°C.

5 A continuación el producto molido se extruye mediante una extrusora Collin a 75-80°C, a través de una boquilla de ranura ancha, sobre una hoja de Cu de 50-60 µm de espesor y se lamina para compactarlo a 35 hasta 40 µm. Todas las operaciones se efectúan bajo argón como gas protector; los grafitos empleados se desgasificaron durante 3 h a 100°C y 0,1 Torr, antes del uso.

Masa anódica AM XIV

10 Como la AM XIII, pero en vez del poliéter 2 se utilizó 5% en peso de un aceite de polibutadieno (20% de 1,2-vinilo) de masa molar 5 hasta 10.000, mezclado con dimetacrilato de etilenglicol ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{-COOCH}_2\text{-CH}_2\text{-OOC-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$) 1:1.

Masa anódica AM XV (corresponde a AM XIV)

15 Como monómero se usa etilenglicoldialquiléter.

Masa anódica AM XVI (corresponde a AM XIV)

20 Como monómero se usa metacrilato de etilenglicolmetiléter.

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 (masa molar 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	<u>2</u>
		100	

25 La masa catódica KM I 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 los disolventes 6.a) - 6.d), preparada a temperaturas de 30-80°C, y se mezcla intensamente durante 2 h a temperatura ambiente.

Masa catódica KM II

30 Su 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 a la temperatura ambiente íntimamente 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), monómero 3a) y los disolventes 6.a), 6.c), 6.d) y se mezcla intensamente 2 h más a temperatura ambiente.

35

Masa catódica KM III

40 Como óxido metálico intercalado con Li 1) se usa una mezcla de Li-óxido de Ni/Li-óxido de Co (1:1 en peso) y como monómero 3a divinilbenceno.

40

Masa catódica KM IV

45 Como aditivo salino conductor se utiliza 2% en peso de MgO, como sal conductora 4) LiPF_6 y como monómero 3a metacrilato de metoximetilo.

45

Masa catódica KM V

Como monómero 3a se utiliza carbonato de dialilo y como polivinilpirrolidona Luviskol®.

50 Masa catódica KM VI

Como sal conductora 4) se usa Li(trifluorometilsulfonil)imida, $\text{Li}[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]$, como aditivo salino conductor Al_2O_3 y como monómero 3a polivinilpirrolidona (Luviskol®).

55 Masa catódica KM VII

Como sal conductora 4) se usa oxalatoborato de Li (LiOB) y como aditivo salino conductor 5) SiO₂, Aerosil®.

Masa catódica KM VIII

5 Como óxido metálico intercalado con Li 1) se utiliza 65% en peso de óxido de Mn de espinela y después 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
10 molino de bolas; luego se añade la mezcla de los restantes componentes: monómero 3a), ligante polimérico 2), aditivo polimérico 3) y los disolventes 6.a), 6.c), 6.d), y se mezcla 60 minutos (40 rpm) a temperatura ambiente.

Si no se indica lo contrario, todas las masas catódicas están basadas en la mezcla base KM I.

Masas separadoras - Separador S (figura 2a, 2b)

15 Las masas separadoras son capas entre ánodo y cátodo formadas por polímeros de estructura porosa, que están preferentemente en forma de telas, velos, mallas, láminas perforadas o similares y tienen preferiblemente un grosor de 1 - 50 µm, con mayor preferencia de 5 - 30 µm. Los materiales pueden ser de naturaleza orgánica e inorgánica; ocasionalmente son mezclas. Una forma adecuada del separador son las capas o recubrimientos de sol-gel que se
20 aplican sobre las masas anódicas o catódicas – también sobre ambas – y luego durante el montaje forman la capa separadora S entre ánodo y cátodo.

Una forma preferida del separador son las láminas extruidas de los espesores indicados, que también se pueden producir por extrusión en las anódicas o catódicas y luego se coextruyen formando los sistemas compuestos según
25 las configuraciones de las figuras 2a/2b (literatura: L.M: Carrier: Polymeric materials and processing, editorial Hanser Munich [1990], p. 387).

En la literatura arriba citada se encuentran dispositivos para la coextrusión y la reunión de los productos extruidos individualmente en un sistema compuesto unitario que sirve para la presente invención.

30 En los separadores extruidos pueden usarse como polímeros elastómeros fluorados basados en tetrafluoroetileno, hexafluoropropeno y también fluoruro de vinilideno, como bi- o terpolímeros, p.ej. Kynar 2801®, Dyneon THV 120® o análogos, polivinilpirrolidona, poliéteres y polímeros similares, hinchados con disolventes basados en carbonatos de alquilo o glicoléteres de bajo peso molecular.

35 La proporción de los polímeros es preferiblemente del 10-50% en peso y la de los disolventes es preferiblemente del 20-70% en peso, referido respectivamente al peso total del separador.

40 Como sales conductoras, empleadas preferiblemente en proporciones del 10-20% en peso, entran en consideración los compuestos enumerados en las composiciones de las masas anódicas y catódicas.

Como aditivo salino conductor se prefieren MgO, Al₂O₃, SiO₂ y sustancias estructurales como caolines, zeolitas, serpentinas y vermiculita, hinchadas y no hinchadas.

45 Su contenido es preferiblemente del 10-50% en peso respecto al peso total de la sal conductora.

Separador: S I

50 Para elaborar las masas separadoras conforme a esta forma de ejecución, los polímeros, p.ej. Kynar 2801®, 30% en peso, + polivinilpirrolidona (masa molar 5000), 10% en peso, se mezclan con carbonato de etileno, 15%, en peso, y carbonato de propileno, 5% en peso, en un mezclador Voith a 100°C durante 60 minutos, a continuación se enfría a temperatura ambiente y se granula la masa; luego este granulado se introduce en una extrusora Collin (boca de llenado 1) y se extruye a temperaturas de 85-90°C; simultáneamente, por la boca de llenado 2 de la extrusora, se dosifica una mezcla de 15% en peso de carbonato de dietilo / 19% en peso de LiPF₆ / 10% en peso de MgO y 5% en
55 peso de vermiculita (no hinchada) en agitación y la composición, con tiempos de permanencia de unos 2 minutos, se extrae a través de una boquilla plana de 15 cm de anchura, formando una lámina de 30-35 µm de espesor, y en una laminadora se compacta como capa intermedia entre el ánodo y el cátodo provistos de láminas conductoras, dando lugar a un sistema compuesto.

60 Ejemplo 1

La masa anódica AM II 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), se extrajo a través de una boquilla plana de 150 mm de anchura, con 15 - 20 µm de espesor, y se laminó directamente (80°C) sobre una
65 hoja de Cu de 9 µm de espesor. En otra etapa, el conjunto resultante de Cu-conductor con la masa anódica se juntó con S I y KM II formando un sistema compuesto de batería (proceso continuo en una laminadora calentada a 80°C).

Ejemplo 2

5 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 µm de espesor) y a la salida de la boquilla de ranura ancha se lamina directamente sobre una hoja de Al imprimada (espesor: 12 µm, espesor de la capa de imprimación: 3 µm) y se combina con una lámina separadora (Solupren[®], impregnada con una solución de LiPF₆ 1 M en monoglicol-bis-tetrafluoroetiléter (HC₂F₄-O-CH₂-CH₂C₂F₄H), y después se lamina en continuo con la masa anódica AM XIII aplicada sobre una hoja de Cu imprimada.

10

Ejemplo 3

15 El sistema compuesto elaborado adecuadamente (ej. 1 - ej. 2) se enrolla en forma de bobina, se encapsula 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 y se carga galvanostáticamente (cargador Digatron), en la 1ª fase hasta aprox. 3 voltios, luego hasta 3,5 voltios y por último hasta 4,1 voltios, con 0,15 mA/cm² respectivamente. La descarga tiene lugar con 0,15 mA/cm². La capacidad de descarga es de 43 Ah para una lámina activa de 1,5 m². La estabilidad del ciclo es > 300, el decaimiento es ≈ 1%. Si en vez de Solopur[®] se usa Cellgard[®] como separador, los resultados obtenidos son igualmente buenos.

20

Tabla 1

Ejemplo	4	5	6	7	8	9
Masa anódica AM	XIV	XV	XVI	III	V	VII
Masa catódica KM	I	III	IV	V	VI	VII
Separador S	I	III	IV	V	VI	VII
Capacidad de descarga	43	42	44	42	42	43
Estabilidad del ciclo	>300	>300	>300	>300	>300	>300
Decaimiento	≈ 1%	≈ 1%	< 1%	≈ 1-2%	< 1%	≈ 1%

25 La elaboración se realizó según los ejemplos 1 - 3, como separadores se utilizaron los materiales relacionados en la tabla 2. Los datos entre paréntesis son partes en peso.

Tabla 2

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

30 En los ejemplos comparativos no se trabaja en las condiciones de la presente invención, sino que:

1. Se desgasifican las masas activas.
2. LS y LSA se mezclan intensamente y se "maduran" (hinchán) en atmósfera de gas protector (argón).
3. Los componentes activos se mezclan por separado en dos etapas.

35

De este modo se alcanzan estabilidades de ciclo de 50 - 150 con un decaimiento superior al 2,5%.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para elaborar un acumulador de energía de litio-polímero que presenta una masa activa catódica, una masa activa anódica y un conductor, y que consiste en moler y/o mezclar intensamente las masas activas de los electrodos con sal conductora y disolvente, luego extruirlas y laminarlas por separado sobre el material conductor, formando electrodos, de tal manera que, tras el mezclado intensivo y antes de la extrusión, las masas activas de los electrodos se moldean con ligantes poliméricos para producir concentrados de sustancias activas.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, caracterizado porque además se añade un aditivo salino conductor a la masa activa del electrodo en la etapa de mezclado.
- 15 3. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque además, tras la extrusión y la laminación, los electrodos se juntan en forma de sándwich con un separador como capa intermedia.
- 20 4. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las masas activas de los electrodos se desgasifican a temperaturas comprendidas entre -20 y 200°C, preferiblemente entre 20 y 150°C, sobre todo a la temperatura ambiente y a presiones entre 10^{-1} y 10^{-4} Torr.
- 25 5. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las operaciones se efectúan bajo gas protector y/o perfluoroalquiléteres.
- 30 6. Método según la reivindicación 5, caracterizado porque como gas protector se usa argón.
- 35 7. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las masas activas de los electrodos para el ánodo se eligen del grupo constituido por grafitos sintéticos y/o naturales intercalables con Li, preferiblemente de estructuras globulares y nanodimensionadas, grafenos, polifenilenos, poliacetilenos, fibras de carbono, preferiblemente con estructura porosa o de fibras huecas.
- 40 8. Método según la reivindicación 7, caracterizado porque la masa anódica activa se usa en proporciones del 50 – 85% en peso.
- 45 9. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las masas activas de los electrodos para el cátodo se eligen del grupo constituido por óxidos de Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Co, Ni intercalables con Li.
- 50 10. Método según la reivindicación 9, caracterizado porque los óxidos intercalables con Li están orientados con estructuras reticulares distorsionadas.
- 55 11. Método según la reivindicación 9 o 10, caracterizado porque la masa catódica activa se usa en proporciones del 50 – 85% en peso.
- 60 12. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la sal conductora se escoge del grupo formado por compuestos de litio tales como organoboratos de Li, LiBF₄, LiClO₄, LiPF₆, trifluorometansulfonato de litio, litio-trifluorometilsulfonil-imida, -metida o bismetida.
- 65 13. Método según la reivindicación 12, caracterizado porque la sal conductora se emplea en proporciones del 10 hasta el 100% en peso, referido a los respectivos materiales activos de los electrodos.
14. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el aditivo salino conductor se escoge del grupo formado por sales de iminio y/o sales de imidio de las sales conductoras según la reivindicación 12, 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 y sustancias estructurales como MgO, BaO, Al₂O₃, SiO₂, así como fibras y/o polvos de carbono preferiblemente impregnados o recubiertos de sales de litio.
15. Método según la reivindicación 14, caracterizado porque el aditivo salino conductor se usa en proporciones del 0,1 hasta el 30% en peso respecto a la cantidad de la sal conductora.
16. Método según la reivindicación 14, caracterizado porque el disolvente empleado para disolver o dispersar las sales conductoras o los aditivos salinos conductores e hinchar el ligante orgánico polimérico se selecciona del grupo formado por carbonatos de alquilo, glicoléteres, ureas sustituidas y/o cíclicas, fluoroéteres metacrilatos de fluoroalquilo y derivados fluorados.
17. Método según la reivindicación 14, caracterizado porque el disolvente usado para disolver la sal conductora se elige entre derivados fluorados de la fórmula general



donde R₁ es H o preferiblemente CH₃, y

R₂ es un perfluoroalquilo o 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilmetacrilato-alquileter con C₂ hasta C₂₀; metacrilato de 2,2,3,4,4,4-hexafluorobutilo; metacrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo; metacrilato de perfluorooctilo; metacrilato de trifluorometoxilo CH=C(CH₃)-COOCH₂CH₂-O-CF₃

- 5
18. Método según la reivindicación 16, caracterizado porque como disolvente se utilizan éteres fluorados con masas molares de hasta 1500.
- 10
19. Método según la reivindicación 16 o 18, caracterizado porque el disolvente se emplea en proporciones del 1 hasta el 100% en peso respecto a la sal conductora.
- 15
20. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el ligante polimérico se elige del grupo formado por poliolefinas, polietileno, polivinilpirrolidona, polibutenos, así como sus homólogos y copolímeros, poliviniléteres, poliestireno y sus copolímeros con butadieno o con isopreno, polímeros en bloque preparados aniónicamente, caucho SBR, cis-polibutadienos, fluoroelastómeros, copolímeros o terpolímeros a base de fluoruro de vinilideno, hexafluoropropeno y tetrafluoroeteno, derivados perfluoroalcoxídicos, polialquilenóxidos con grupos terminales bloqueados, p.ej. -CH₃-OC-C(CH₃)=CH₂, éteres cíclicos, incluyendo los de tipo corona, así como éteres de almidones y azúcares.
- 20
21. Método según la reivindicación 20, caracterizado porque el ligante polimérico se emplea en proporciones del 5 hasta el 30% en peso, referido a las respectivas masas activas de los electrodos.
- 25
22. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como separador se emplean láminas, mallas, tejidos y/o velos.
- 30
23. Método según la reivindicación 22, caracterizado porque el separador se mezcla con sal conductora, aditivo salino conductor y disolventes al juntar el ánodo y el cátodo con el separador.
- 30
24. Método según la reivindicación 22, caracterizado porque el separador se extruye aparte de las masas activas de los electrodos y en este momento ya contiene sal conductora, aditivo salino conductor y disolventes, y en una etapa posterior del proceso se utiliza entre el cátodo y el ánodo.
- 35
25. Método según la reivindicación 24, caracterizado porque el separador se extruye sobre una lámina soporte.
- 35
26. Método según la reivindicación 24, caracterizado porque la lámina soporte se desprende antes de utilizar el separador entre el cátodo y el ánodo.
- 40
27. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las masas de los electrodos se elaboran por etapas, mezclando íntimamente los respectivos componentes activos con cantidades proporcionales de sal conductora y/o aditivo salino conductor y/o disolventes.
- 40
28. Método según la reivindicación 27, caracterizado porque la mezcla se realiza en un lecho fluido o en un baño de ultrasonidos.
- 45
29. Método según la reivindicación 27 o 28, caracterizado porque en una etapa posterior del proceso se incorporan los demás componentes de los electrodos, preferentemente mediante una calandria o extrusora.
- 50
30. Método según la reivindicación 20 o 21, caracterizado porque el ligante polimérico se usa como compuesto conductor o concentrado polimérico de sustancias activas, con adiciones de negro de humo conductor, fibras de carbono, sales conductoras y/o aditivos salinos conductores.
- 50
31. Método según la reivindicación 30, caracterizado porque el ligante polimérico se hincha con el disolvente.
- 55
32. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se emplean conductores imprimados.
- 55
33. Método según la reivindicación 32, caracterizado porque las capas de imprimación tienen un espesor entre 0,1 y 10 µm.
- 60
34. Método según la reivindicación 32 o 33, caracterizado porque la superficie del conductor se desengrasa y/o decapa antes de aplicar la imprimación.
- 60
35. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque como conductores se emplean láminas metálicas, telas de fibra de carbono, mallas, velos y/o láminas de polímeros eléctricamente conductores.
- 65

36. Método según la reivindicación 35, caracterizado porque como conductor catódico se usa una hoja de Al imprimada.
- 5 37. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque, después de aplicar las masas de los electrodos sobre el correspondiente conductor, el compuesto de masa de electrodo más conductor pasa por una zona de secado donde el disolvente contenido en las masas de los electrodos se evapora total o parcialmente, dejando así estructuras porosas en las masas de electrodo aplicadas.
- 10 38. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las masas de los electrodos se laminan con el separador, con o sin conductor, formando un compuesto.
39. Método según la reivindicación 38, caracterizado porque la laminación tiene lugar a temperaturas de hasta 100°C.
- 15 40. Método según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el acumulador de energía de litio se elabora en proceso continuo o discontinuo.
- 20 41. Uso del método según una de las reivindicaciones 1 a 40 para elaborar una batería de litio-polímero por laminación y/o arrollamiento del acumulador de energía de litio-polímero obtenido, seguido del encapsulado y el montaje de los polos.
42. Uso del método según una de las reivindicaciones 1 a 40 para elaborar sistemas electroforéticos, diodos, sensores o acumuladores de energía.
- 25 43. Acumulador de energía de litio-polímero que se puede obtener mediante el método según una de las reivindicaciones 1 a 40.

Fig. 1

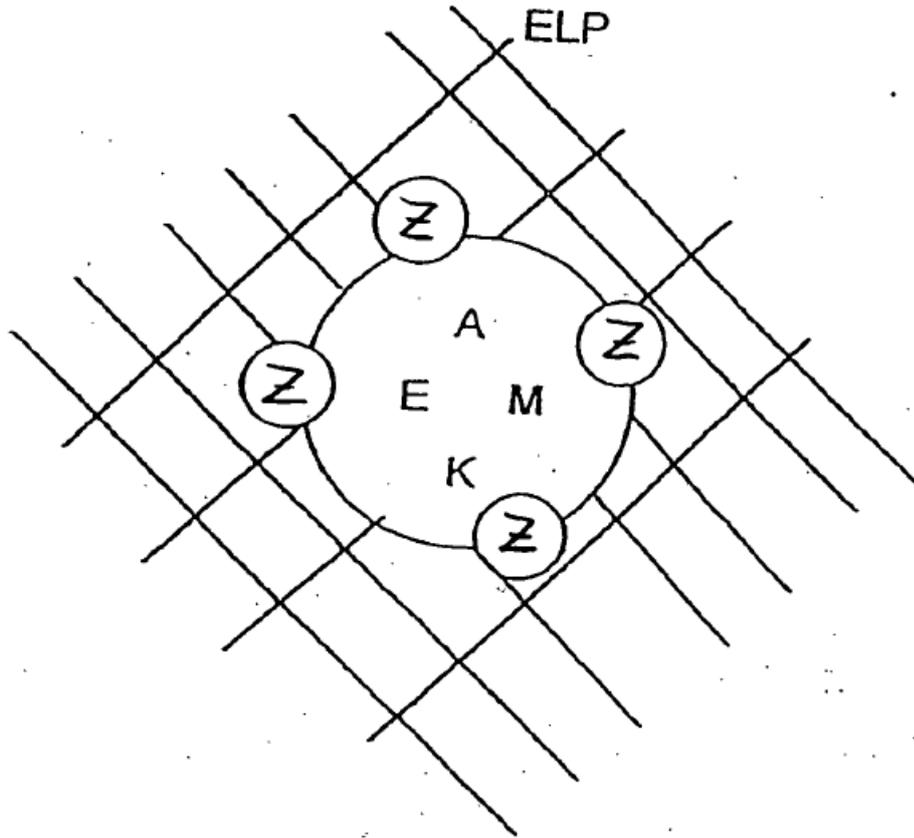


Fig. 2a

Conductor

Conductor

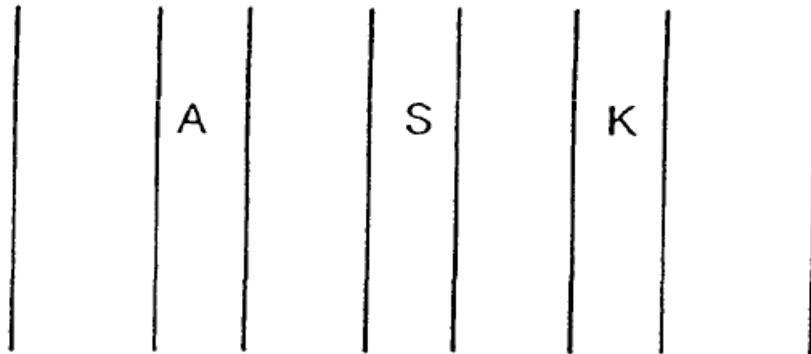


Fig. 2b

Conductor

S

S

Conductor

