

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 532 603**

51 Int. Cl.:

**H01M 4/133** (2010.01)

**H01M 4/134** (2010.01)

**H01M 4/1393** (2010.01)

**H01M 4/1395** (2010.01)

**H01M 4/62** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.01.2014 E 14150339 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.12.2014 EP 2757617**

54 Título: **Electrodo para una batería eléctrica de iones de Li con un copolímero de poliéter y siloxano como agente aglutinante**

30 Prioridad:

**18.01.2013 DE 102013200750**

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

**30.03.2015**

73 Titular/es:

**WACKER CHEMIE AG (100.0%)  
Hanns-Seidel-Platz 4  
81737 München, DE**

72 Inventor/es:

**GIGLER, PETER;  
HAUFE, STEFAN y  
STOHRER, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 532 603 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

Electrodo para una batería eléctrica de iones de Li con un copolímero de poliéter y siloxano como agente aglutinante

El invento se refiere a un electrodo para una batería eléctrica de iones de Li, que como agente aglutinante contiene un copolímero de poliéter y siloxano reticulado, que está constituido a base de unidades de un poliéter y de unidades de un siloxano.

El desarrollo de unos materiales más eficientes para electrodos destinados a las baterías de Li, en particular de unos materiales para ánodos, necesita al mismo tiempo el desarrollo de unos sistemas de agentes aglutinantes que sean compatibles. El PVDF [poli(fluoruro de vinilideno)] que se emplea para unos electrodos de grafito, no es apropiado para su empleo en unos electrodos que contienen Si, a causa de su inestabilidad química. Esto se exterioriza en un mal comportamiento en los ciclos electroquímicos.

Alternativamente, se han descrito unos sistemas de agentes aglutinantes que son elaborables en condiciones acuosas, tales como por ejemplo los de Na-CMC, poli(alcoholes vinílicos) o acrilatos. Éstos, a causa de su reactividad frente al material activo litiado (o cargado), por ejemplo el siliciuro de Li, o a causa del disolvente utilizado para la elaboración, que en la mayor parte de los casos es prótico, no son apropiados para la elaboración de unos materiales activos cargados con Li.

El documento de patente de los EE.UU. US 2012/0153219 describe la utilización de unos agentes aglutinantes que contienen siloxanos. Se describen, entre otras cosas, unos siloxanos que contienen grupos Si-H que tienen unas cadenas laterales flexibles de poliéteres, que están enlazadas por un solo lado, los cuales en otra etapa del procedimiento son reticulados con unas unidades de poliéteres bifuncionales a través de una hidrosililación. Las cadenas laterales de poliéteres, que están enlazadas por un solo lado, deben de hacer posible, mediante su movilidad, el transporte de los iones de Li.

Los agentes aglutinantes no reticulados, que se describen en ese documento US 2012/0153219, muestran, en comparación con el PVDF que se emplea habitualmente, un comportamiento manifiestamente mejorado de los ciclos frente a los ánodos de Si.

Una desventaja esencial de los agentes aglutinantes, que se describen en ese documento US 2012/0153219, es la preparación de los siloxanos que contienen grupos Si-H que están modificados en sus cadenas laterales, la cual precede a la reticulación propiamente dicha y constituye una etapa adicional y de procedimiento.

Subsistía la misión de poner a disposición un agente aglutinante que sea estable desde los aspectos electroquímico y químico, el cual ha de distinguirse por una preparación sencilla.

Un objeto del invento es un electrodo para una batería eléctrica de iones de Li, que como agente aglutinante ha de contener un copolímero de poliéter y siloxano reticulado (V), que se debe de poder preparar mediante una reticulación de unos macrómeros de siloxanos (S) de la fórmula general promedia (1)



en la que

$R^1$  es un radical hidrocarbilo de  $C_1$ - $C_{18}$ , monovalente, que está enlazado a través de SiC, el cual está exento de enlaces múltiples de carbono-carbono alifáticos y

a y b son unos números enteros no negativos,

con la condición de que ha de realizarse que  $0,5 < (a+b) < 3,0$  y  $0 < a < 2$ , y de que han de estar presentes por lo menos dos átomos de hidrógeno enlazados a un silicio por cada molécula,

con unos macrómeros de poliéteres (P) que contienen por lo menos dos grupos alquenilo por cada molécula y eventualmente con otros compuestos (W) que contienen grupos alquenilo, estando excluidos, en el caso de los compuestos (W), unos poli(etilenglicoles) funcionalizados una vez con alilo.

El copolímero de poliéter y siloxano reticulado (V) es apropiado sobresalientemente como un agente aglutinante para electrodos en unas baterías eléctricas de iones de Li y puede ser copolimerizado en solamente una etapa de procedimiento mediante una reticulación de unos macrómeros de siloxanos (S) con unos macrómeros de poliéteres (P) y eventualmente con otros compuestos (W).

Con sorpresa, se encontró que no son necesarias unas cadenas laterales flexibles de poliéteres, tales como las que se presentan en el mencionado documento US 2012/0153219, las cuales necesitan una etapa adicional de preparación. La aptitud natural para el hinchamiento en el electrólito es suficiente para la conducción de los iones.

El copolímero de poliéter y siloxano reticulado (V) muestra una alta estabilidad electroquímica y es estable frente a los agentes de reducción, en particular frente al siliciuro de litio, y por consiguiente también es apropiado para el empleo en unos ánodos que contienen Si. Por lo demás, también los macrómeros de siloxanos (S) y los

macrómeros de poliéteres (P) son asimismo estables, lo cual hace posible la utilización de unos materiales activos que están cargados con Li, tales como por ejemplo el siliciuro de litio.

5 El electrodo se produce de manera preferida mediante una reticulación de los macrómeros de siloxanos (S) y de los macrómeros de poliéteres (P) y eventualmente de los compuestos (W) en presencia de un material activo así como de otros componentes del electrodo.

De manera preferida, el copolímero de poliéter y siloxano reticulado (V) se prepara mediante una reticulación de los macrómeros de siliconas (S), que se seleccionan entre unos polisiloxanos lineales, ramificados, cíclicos o reticulados tridimensionalmente.

10 Unos ejemplos de radicales R<sup>1</sup> en la fórmula general (1) son unos radicales alquilo, tales como los radicales metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, neo-pentilo y terc.-pentilo, unos radicales hexilo, tales como el radical n-hexilo, unos radicales heptilo, tales como el radical n-heptilo, unos radicales octilo, tales como el radical n-octilo, y unos radicales isooctilo, tales como el radical 2,2,4-trimetil-pentilo, unos radicales nonilo, tales como el radical n-nonilo, unos radicales decilo, tales como el radical n-decilo; unos radicales cicloalquilo, tales como los radicales ciclopentilo, ciclohexilo, 4-etil-ciclohexilo y cicloheptilo, los radicales norbornilo y los radicales metilciclohexilo; unos radicales arilo, tales como el radical fenilo, bifenililo o naftilo; unos radicales alcarilo, tales como los radicales o-, m- y p-tolilo, y unos radicales etilfenilo; unos radicales aralquilo, tales como el radical bencilo, y los radicales alfa- y beta-fenil-etilo.

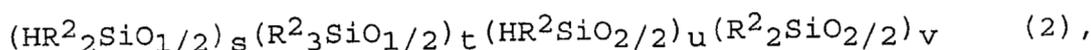
R<sup>1</sup> tiene de manera preferida de 1 a 6 átomos de carbono. Son particularmente preferidos los radicales metilo y fenilo.

20 Se prefiere la utilización de unos macrómeros de siloxanos (S) que contienen tres o más enlaces SiH por cada molécula. En el caso de la utilización de unos macrómeros de siloxanos (S) que tienen solamente dos enlaces SiH por cada molécula, se recomienda la utilización de unos macrómeros de poliéteres (P) que disponen de por lo menos tres grupos alqueno por cada molécula.

25 El contenido de hidrógeno de los macrómeros de siloxanos (S), el cual se refiere exclusivamente a los átomos de hidrógeno que están enlazados directamente a los átomos de silicio, está situado de manera preferida en el intervalo de 0,002 a 1,7 % en peso de hidrógeno, de manera preferida de 0,1 a 1,7 % en peso de hidrógeno.

Los macrómeros de siloxanos (S) contienen de manera preferida por lo menos tres y a lo sumo 600 átomos de silicio por cada molécula. Se prefiere la utilización de unos SiH - compuestos orgánicos de silicio (S) que contienen de 4 a 200 átomos de silicio por cada molécula.

30 Unos macrómeros de siloxanos (S) especialmente preferidos son los poliorganosiloxanos lineales de la fórmula general (2)



realizándose que

R<sup>2</sup> tiene los mismos significados de R<sup>1</sup> y

35 los números enteros no negativos s, t, u y v satisfacen las siguientes relaciones: (s+t) = 2, (s+u) > 2, 5 < (u+v) < 1.000 y 0,1 < u/(u + v) ≤ 1.

De manera preferida s es = 0.

De manera preferida se realiza que 10 < (u+v) < 100

40 Los macrómeros de siloxanos (S) con funciones SiH están contenidos de manera preferida, en la mezcla de los macrómeros de siloxanos (S) con los macrómeros de poliéteres (P) y eventualmente con los compuestos (W), en una cantidad tal que la relación molar de los grupos SiH a los grupos alqueno está situada entre 0,1 y 2, en particular entre 0,3 y 1,0.

Por cada 100 partes en peso del material activo se emplean de manera preferida de 0,1 a 50, de manera especialmente preferida de 0,5 a 15 partes en peso de los macrómeros de siloxanos (S).

45 Como macrómeros de poliéteres (P) se prefieren unos poli(óxidos de alqueno) insaturados que tienen por lo menos 3 unidades de óxido de alqueno y que contienen por lo menos dos grupos insaturados que están situados en los extremos.

Los macrómeros de poliéteres (P) pueden ser lineales o ramificados.

- El grupo insaturado se escoge de manera preferida entre los grupos vinilo, alilo, metalilo, dimetil-vinil-sililo y estirilo. El grupo insaturado está situado de manera preferida junto al extremo de la cadena. Las unidades de óxidos de alquileo en el polímero son de manera preferida aquellas que tienen de 1 a 8 átomos de C y pueden ser iguales o diferentes y pueden estar distribuidas estadísticamente o a modo de bloques. Como unidades de óxidos de alquileo
- 5 entran en consideración de manera preferida el óxido de etileno, el óxido de propileno o el óxido de butileno, se prefieren especialmente el óxido de etileno y el óxido de propileno así como sus mezclas. Se prefieren unas longitudes de las cadenas de 3 a 1.000, en particular de 3 a 100 unidades que se repiten.
- Son sumamente preferidos como los poliéteres insaturados un poli(etilenglicol)-divinil-éter, un poli(etilenglicol)-dialil-éter, un poli(etilenglicol)-dimetalil-éter o un poli(propilenglicol)-bis(dimetil-vinil-silil)-éter, estando los grupos
- 10 insaturados situados en cada caso en los extremos.
- Por cada 100 partes en peso del material activo se emplean de manera preferida de 0,1 a 50, de manera especialmente preferida de 0,5 a 15 partes en peso de los macrómeros de poliéteres (P).
- Los compuestos (W) pueden ser por ejemplo unos vinil-silanos, unos alcoholes terminados en alqueniilo, unos ácidos
- 15 carboxílicos, unos ésteres de ácidos carboxílicos o unos epóxidos, hidrolizables.
- Unos compuestos (W) preferidos son el vinil-trimetoxi-silano, el alcohol alílico, el ácido metacrílico o el éster metílico del ácido acrílico.
- Por cada 100 partes en peso del material activo se emplean de manera preferida de 0 a 5, de manera especialmente preferida de 0 a 3 partes en peso de unos compuestos (W). En una forma de realización preferida se emplean unos
- 20 compuestos (W) que no contienen ningún grupo alqueniilo.
- La reticulación de los macrómeros de siloxanos (S) con unos macrómeros de poliéteres (P) y eventualmente con unos compuestos (W) puede efectuarse de una manera catalizada por unos catalizadores de hidrosililación o por
- radicales.
- De manera preferida, la reticulación se efectúa de una manera catalizada por unos catalizadores de hidrosililación.
- Como agentes formadores de radicales para la reticulación catalizada por radicales se pueden emplear unos
- 25 peróxidos, en particular unos peróxidos orgánicos. Unos ejemplos de peróxidos orgánicos son un peroxicetal, p.ej. el 1,1-bis(terc.-butil-peroxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, el 2,2-bis(terc.-butil-peroxi)butano; unos peróxidos de acilo, tales como p.ej. el peróxido de acetilo, el peróxido de isobutilo, el peróxido de benzoilo, el peróxido de di(4-metil-benzoilo), el peróxido de bis-(2,4-dicloro-benzoilo), unos peróxidos de dialquilo, tales como p.ej. el di-terc.-butil-peróxido, el peróxido de terc.-butil-cumilo, el peróxido de dicumilo y el 2,5-dimetil-2,5-di(terc.-butil-peroxi)hexano; y unos
- 30 perésteres, tales p.ej. el carbonato de terc.-butil-peroxi-isopropilo.
- Si para la reticulación se utilizan unos peróxidos, entonces el contenido de peróxidos se escoge de manera preferida de una manera tal que la mezcla que contiene los componentes macrómeros de siloxanos (S) y macrómeros de
- 35 poliéteres (P) que han de ser reticulados, eventualmente unos compuestos (W) así como un material activo, posea un contenido de peróxidos de 0,05-8 % en peso, de manera preferida de 0,1-5 % en peso y de manera especialmente preferida de 0,5-2 % en peso, en cada caso referido al peso total de los macrómeros de siloxanos (S), de los macrómeros de poliéteres (P) y eventualmente de los compuestos (W).
- Como catalizadores de hidrosililación para la reticulación de los macrómeros de siloxanos (S) con los macrómeros de poliéteres (P) y eventualmente con los compuestos (W), se pueden emplear todos los catalizadores conocidos,
- 40 que catalizan las reacciones de hidrosililación que se desarrollan al realizar la reticulación de unas composiciones de siliconas que se reticulan por medio de reacciones de adición.
- Como catalizadores de hidrosililación se utilizan en particular unos metales y sus compuestos que se seleccionan entre el conjunto formado por platino, rodio, paladio, rutenio e iridio.
- De manera preferida se utilizan platino y los compuestos de platino. Unos preferidos catalizadores de hidrosililación
- 45 son unos compuestos complejos de Pt(0), en particular un compuesto complejo de divinil-tetrametil-disiloxano-platino(0) o el  $H_2PtCl_6$ .
- Se prefieren especialmente también aquellos compuestos de platino que son solubles en poliorganosiloxanos. Como compuestos de platino solubles se pueden utilizar por ejemplo los compuestos complejos de platino - olefinas de las fórmulas  $(PtCl_2 \cdot olefina)_2$  y  $H(PtCl_3 \cdot olefina)$ , empleándose de manera preferida unos alquenos con 2 a 8 átomos de
- 50 carbono, tales como etileno, propileno, los isómeros del buteno y del octeno, o unos cicloalquenos con 5 a 7 átomos de carbono, tales como el ciclohexeno, el ciclohexeno y el ciclohepteno. Otros catalizadores de platino solubles son el compuesto complejo de platino - ciclopropano de la fórmula  $(PtCl_2C_3H_6)_2$ , los productos de reacción del ácido hexacloroplatínico con unos alcoholes, unos éteres y unos aldehídos o respectivamente unas mezclas de los mismos, o el producto de reacción del ácido hexacloroplatínico con el metil-vinil-ciclotetrasiloxano en presencia del

dicarbonato de sodio en una solución etanólica. Son especialmente preferidos unos compuestos complejos del platino con unos vinilsiloxanos tales como el sim-divinil-trimetil-disiloxano (simétrico).

El catalizador de hidrosililación se puede emplear en cualquier forma arbitraria, por ejemplo también en forma de unas microcápsulas que contienen un catalizador de hidrosililación, o de unas partículas de poliorganosiloxanos.

- 5 El contenido de los catalizadores de hidrosililación se escoge preferiblemente de una manera tal que la mezcla que contiene los componentes macrómeros de siloxanos (S), macrómeros de poliéteres (P) y eventualmente compuestos (W) que han de ser reticulados, así como un material activo, posea un contenido de Pt de 0,1 a 200 ppm (partes por millón) en peso, en particular de 0,5 a 120 ppm en peso, en cada caso referido al peso total de los macrómeros de siloxanos (S), de los macrómeros de poliéteres (P) y eventualmente de los compuestos (W).
- 10 En el caso de la presencia de unos catalizadores de hidrosililación, se prefiere la utilización de unos agentes inhibidores. Unos ejemplos de agentes inhibidores habituales son unos alcoholes acetilénicos, tales como el 1-etinil-1-ciclohexanol, el 2-metil-3-butin-2-ol y el 3,5-dimetil-1-hexin-3-ol, el 3-metil-1-dodecin-3-ol, unos poli(metil-vinil-ciclosiloxanos), tales como por ejemplo el 1,3,5,7-tetravinil-tetrametil-tetraciclosiloxano, unos aceites de siliconas de bajo peso molecular que contienen grupos  $(\text{CH}_3)(\text{CHR}=\text{CH})\text{SiO}_{2/2}$  y eventualmente grupos extremos  $\text{R}_2(\text{CHR}=\text{CH})\text{SiO}_{1/2}$ , tales como por ejemplo el divinil-tetrametil-disiloxano, el tetravinil-dimetil-disiloxano, unos cianuratos de trialquilo, unos maleatos de alquilo, tales como por ejemplo unos maleatos de dialilo, el maleato de dimetilo y el maleato de dietilo, unos fumaratos de alquilo, tales como por ejemplo el fumarato de dialilo y el fumarato de dietilo, unos hidroperóxidos orgánicos, tales como por ejemplo el hidroperóxido de cumeno, el hidroperóxido de terc.-butilo y el hidroperóxido de pinano, unos peróxidos orgánicos, unos sulfóxidos orgánicos, unas aminas, diaminas y amidas orgánicas, unos fosfanos y fosfitos, unos nitrilos y triazoles, y unas diaziridinas y oximas. El efecto de estos agentes inhibidores depende de su estructura química, de manera tal que el apropiado agente inhibidor y el contenido en la mezcla que se ha de reticular, se deben determinar individualmente.
- 15 El contenido de agentes inhibidores en la mezcla que se ha de reticular es de manera preferida de 0 a 50.000 ppm en peso, de manera especialmente preferida de 20 a 2.000 ppm en peso, en particular de 100 a 1.000 ppm en peso, en cada caso referido al peso total de los macrómeros de siloxanos (S), de los macrómeros de poliéteres (P) y eventualmente de los compuestos (W).
- 20
- 25

- La reticulación se puede llevar a cabo en el seno de uno o varios disolventes, en particular en el seno de unos disolventes apróticos. En el caso de que se utilicen unos disolventes apróticos, se prefieren unos disolventes o unas mezclas de disolventes que tienen un punto de ebullición o respectivamente un intervalo de ebullición de hasta 210°C a una presión de 0,1 MPa. Unos ejemplos de tales disolventes son unos éteres tales como el dioxano, el tetrahidrofurano, el dietil-éter, el di-isopropil-éter, el di(etilenglicol)dimetil-éter; unos hidrocarburos clorados, tales como el diclorometano, el triclorometano, el tetraclorometano, el 1,2-dicloro-etano, el tricloroetileno; unos hidrocarburos, tales como el pentano, el n-hexano, unas mezclas de isómeros del hexano, el heptano, el octano, una bencina de lavado, un éter de petróleo, el benceno, el tolueno, los xilenos; unos ésteres, tales como el acetato de etilo, el acetato de butilo, el propionato de propilo, el butirato de etilo, el isobutirato de etilo; el nitrobenzono y la N-metil-2-pirrolidona, o unas mezclas de estos disolventes.
- 30
- 35

La temperatura al realizar la reticulación es de manera preferida de 20°C a 150°C, en particular de 40°C a 90°C.

El período de tiempo que dura la reticulación está situado entre 0 y 5 horas, de manera preferida entre 0,5 y 3 horas.

- 40 La presión que reina al realizar la reticulación es de manera preferida de 0,010 a 1 MPa (absoluto(s)), en particular de 0,05 a 0,1 MPa (absolutos).

El material activo para el electrodo se compone de manera preferida a base de unos elementos, que se escogen entre carbono, silicio, litio, estaño, titanio y oxígeno. Unos materiales activos preferidos son silicio, un óxido de silicio, grafito, unos materiales compuestos de silicio y carbono, estaño, litio, un óxido de litio y titanio y el siliciuro de litio. Son preferidos en particular un grafito y silicio así como unos materiales compuestos de silicio y carbono.

- 45 Cuando se emplea un polvo de silicio como el material activo, el tamaño de las partículas primarias es de 1-500 nm, de manera preferida de 50-200 nm.

El electrodo puede contener adicionalmente un negro de carbono conductivo. Por cada 100 partes en peso del material activo, el electrodo contiene de manera preferida de 1 a 20 y de manera especialmente preferida de 2 a 15 partes en peso de un negro de carbono conductivo.

- 50 El electrodo puede contener, junto a unos macrómeros de siloxanos (S), unos macrómeros de poliéteres (P), un material activo, unos compuestos (W), un disolvente orgánico y un negro de carbono conductivo, otros componentes.

Los otros componentes pueden ser, por ejemplo, unos componentes adicionales que son apropiados como agentes aglutinantes, tales como un caucho de estireno y butadieno y un poli(fluoruro de vinilideno) o unos componentes que aumentan la conductividad, tales como unos nanotubos de carbono (= CNT) y unas fibras de carbono.

5 En una forma de realización preferida, la mezcla designada usualmente como una tinta o pasta para electrodos, que puede contener los componentes macrómeros de siloxanos (S), macrómeros de poliéteres (P) y eventualmente unos compuestos (W) que han de ser reticulados así como un material activo y eventualmente un negro de carbono conductivo así como otros componentes, se aplica con rasqueta en un espesor de capa seca de 2  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , de manera preferida de 10  $\mu\text{m}$  a 300  $\mu\text{m}$ , sobre una lámina de cobre o sobre otro colector de corriente eléctrica. Se pueden utilizar asimismo otros procedimientos de revestimiento, tales como un proceso de revestimiento rotatorio  
10 (en inglés spin coating), un proceso de revestimiento por inmersión, un proceso de extensión con brocha o un proceso de atomización. Antes de efectuar el revestimiento de la lámina de cobre con la mezcla, puede efectuarse un tratamiento de la lámina de cobre con un agente imprimador usual en el comercio, que está constituido p.ej. sobre la base de unas resinas poliméricas. Él aumenta la adherencia sobre el cobre, pero por sí mismo no posee prácticamente ninguna actividad electroquímica.

15 La mezcla precedentemente descrita, que constituye el material para electrodos, se seca de manera preferida hasta llegar a la constancia del peso. La temperatura de desecación se orienta hacia los componentes empleados y el disolvente utilizado. Ella está situada de manera preferida entre 20 °C y 300 °C, de manera especialmente preferida entre 50 °C y 150 °C.

La reticulación puede tener lugar antes, durante o después de la desecación.

20 Un electrodo puede ser un cátodo o un ánodo. Se prefiere un ánodo. Se prefiere especialmente un ánodo de silicio.

Todos los precedentes símbolos de las precedentes fórmulas tienen sus significados en cada caso de manera independiente unos de otros. En todas las fórmulas el átomo de silicio es tetravalente. La suma de todos los componentes de la mezcla de silicona da un 100 % en peso.

25 En los siguientes Ejemplos, en el caso de que en cada oportunidad no se indique otra cosa distinta, todos los datos en cantidades y tanto por ciento están referidos al peso, todas las presiones son de 0,10 MPa (absolutos) y todas las temperaturas son de 20 °C.

### 1) Síntesis del agente aglutinante puro y un ensayo de solubilidad

30 En un recipiente con una capacidad de 100 ml se pesaron inicialmente 3,83 g de un bis(dimetil-vinil-silil)-poli(propilenglicol) y 2,64 g de un H-siloxano (de la fórmula general (2) en donde R<sup>2</sup> es = metilo, t es = 2, u es en promedio 24, v es en promedio 48) en común con el compuesto complejo de divinil-tetrametil-disiloxano - platino(0) estabilizado (con 100 ppm de Pt, referido a la masa total del siloxano y del poliéter) y se mezclaron bien a fondo. A continuación, la mezcla se vertió en una pequeña cubeta de teflón y se reticuló durante 4 horas a 70°C en un armario de desecación.

35 La película transparente se introdujo a continuación durante 24 h en una mezcla de carbonato de dimetilo y de carbonato de etileno (1:1 p/p = peso/peso). Después de una separación de la película hinchada, el disolvente se eliminó, no quedando atrás ningún residuo, que pudiera apuntar a la conclusión de la existencia de una solubilidad del agente aglutinante en el disolvente para el electrólito.

### 2) Síntesis de un compuesto modelo

40 En un equipo con sistema de agitación inertizado provisto de un pez agitador y de un refrigerante de reflujo se dispusieron previamente 3,73 g del heptametil-trisiloxano y del compuesto complejo de divinil-tetrametil-disiloxano - platino(0) (con 100 ppm de Pt, referido a la masa total del siloxano y del poliéter). La mezcla se calentó a 70°C (en un baño de aceite), se añadieron gota a gota 4,85 g de bis(dimetil-vinil-silil)-poli(propilenglicol) y se siguió agitando durante una hora a 70 °C.

### 3) Ensayo de estabilidad del compuesto modelo frente al siliciuro de litio

45 En una caja de guantes Glovebox (con < 1 ppm de H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) se suspendieron 10 mg del Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> en 5 ml de tolueno y se añadió gota a gota 1 g del compuesto modelo procedente del Ejemplo 2. En tal caso no se observaron ningún desprendimiento de gases ni ninguna descoloración de la solución. Una analítica por resonancia magnética nuclear (RMN) no estableció la existencia de ninguna descomposición del compuesto modelo que se había empleado.

### 4) Ensayo de estabilidad de un bis(dimetil-vinil-silil)-poli(propilenglicol) frente al siliciuro de silicio

50 En una caja de guantes Glovebox (con < 1 ppm de H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>) se suspendieron 10 mg del Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> en 5 ml de tolueno y se añadió gota a gota 1 g de un bis(dimetil-vinil-silil)-poli(propilenglicol). En tal caso no se observaron ningún desprendimiento de gases ni ninguna descoloración de la solución. Una analítica por RMN no estableció la existencia de ninguna descomposición del bis(dimetil-vinil-silil)-poli(propilenglicol).

**5) Ensayo de estabilidad de un H-siloxano frente al siliciuro de silicio**

En una caja de guantes Glovebox (atmósfera de argón) se suspendieron 10 mg del  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  en 5 ml de tolueno y se añadió gota a gota 1 g de un H-siloxano (procedente del Ejemplo 1). Una analítica por RMN no estableció la existencia de ninguna descomposición del H-siloxano.

**6) Producción de un ánodo de grafito**

Se dispersaron en 6,49 g de tolueno mediante un Ultra-Turrax 86,8 % de un grafito (KS6L C), 7,4 % de un negro de carbono conductivo (Super P), 5,8 % de un agente aglutinante (que se componía de unas partes en cada caso iguales de un bis(dimetil-vinil-silil)-poli(propilenglicol) y de un H-siloxano procedente del Ejemplo 1 así como de un compuesto complejo estabilizado de divinil-tetrametil-siloxano - platino (0) (con 100 ppm de Pt referido a la masa total del siloxano y del poliéter).

Después de una desgasificación, la dispersión se aplicó mediante un bastidor para el estiramiento de una película con una altura de la hendidura de 0,10 mm (de Erichsen, modelo 360) sobre una lámina de cobre (de Schlenk Metallfolien, SE-Cu58) con un espesor de 0,030 mm. El revestimiento del electrodo, que se había producido de esta manera, fue a continuación reticulado o respectivamente secado a 70 °C durante 3 h. El peso medio por unidad de superficie del revestimiento del electrodo fue de 0,47 mg/cm<sup>2</sup>.

**7) Mediciones electroquímicas**

Las investigaciones electroquímicas se llevaron a cabo con la ayuda de una semicelda en una disposición de tres electrodos (medición del potencial sin corriente eléctrica). El revestimiento del electrodo procedente del Ejemplo 6 se empleó como un electrodo de trabajo, se utilizó una lámina de litio (de Rockwood Lythium, con un espesor de 0,5 mm) como un electrodo de referencia y un contraelectrodo. Un apilamiento de materiales de velo de 6 capas, que estaba impregnado con 100 µl de un electrólito (materiales de velo de Freudenberg, FS2226E) sirvió como dispositivo separador. El electrólito utilizado se componía de una solución 1 molar del hexafluorofosfato de litio de una mezcla 1:1 (p/p) del carbonato de etileno y del carbonato de dimetilo. La construcción de la celda se efectuó en una caja de guantes Glovebox (con < 1 ppm de H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>), y el contenido de agua en la masa seca de todos los componentes utilizados estaba situado por debajo de 20 ppm.

El ensayo electroquímico se llevó a cabo a 20°C. Como límites del potencial se utilizaron los valores de 40 mV y 1,0 V frente a Li/Li<sup>+</sup>. El proceso de carga o respectivamente de litación del electrodo se efectuó según el procedimiento de cc/cv (acrónimo de constant current / constant voltage = corriente eléctrica constante y tensión eléctrica constante) con una corriente eléctrica constante y después de haberse alcanzado el límite de tensión eléctrica, o con una tensión eléctrica constante hasta haberse pasado por debajo de una corriente eléctrica de 15 mA/g. El proceso de descarga o respectivamente de deslitación del electrodo se efectuó según el procedimiento de cc (acrónimo de constant current = corriente eléctrica constante) con una corriente eléctrica constante hasta haberse alcanzado el límite de tensión eléctrica. La corriente eléctrica específica escogida se refirió al peso del revestimiento del electrodo.

El revestimiento del electrodo procedente del Ejemplo 6 tiene una capacidad inicial reversible de aproximadamente 280 mAh/g y posee, después de 100 ciclos de carga y descarga, todavía aproximadamente un 90 % de su capacidad original, lo cual corresponde a una eficiencia coulombica promedia de 99,9 %.

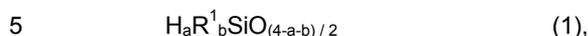
**9) Producción de un ánodo de silicio**

Se dispersaron en 5 g de tolueno mediante un aparato disolvedor 79,4 % de silicio, 7,9 % de un negro de carbono conductivo (Super P), 12,6 % de un agente aglutinante (que se compone de unas partes en cada caso iguales de un bis(dimetil-vinil-silil)-poli(propilenglicol) y de un H-siloxano (de la fórmula general (2) en donde R<sup>2</sup> es = metilo, t es = 2, u es en promedio 12, v es en promedio 80) así como un compuesto complejo estabilizado de divinil-tetrametil-disiloxano -platino (0) (con 100 ppm de Pt referido a la masa total del siloxano y del poliéter).

Después de una desgasificación, la dispersión se aplicó mediante un bastidor para el estiramiento de una película con una altura de la hendidura de 0,10 mm (de Erichsen, modelo 360) sobre una lámina de cobre (de Schlenk Metallfolien, SE-Cu58) con un espesor de 0,030 mm. El revestimiento del electrodo, que se había producido de esta manera, fue a continuación reticulado o respectivamente secado a 70 °C durante 3 h. El peso medio por unidad de superficie del revestimiento del electrodo fue de 1,68 mg/cm<sup>2</sup>.

## REIVINDICACIONES

1. Un electrodo para una batería eléctrica de iones de Li, que como agente aglutinante contiene un copolímero de poliéter y siloxano reticulado (V), que se puede preparar mediante una reticulación de unos macrómeros de siloxanos (S) de la fórmula general promedia (1)



en la que

$R^1$  es un radical hidrocarbilo de  $C_1$ - $C_{18}$ , monovalente, que está enlazado a través de SiC, el cual está exento de enlaces múltiples de carbono-carbono alifáticos y

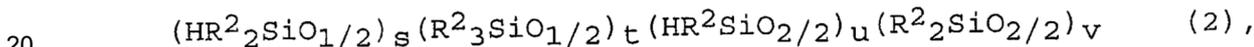
a y b son unos números enteros no negativos,

10 con la condición de que ha de realizarse que  $0,5 < (a+b) < 3,0$  y  $0 < a < 2$ , y de que han de estar presentes por lo menos dos átomos de hidrógeno enlazados a un silicio por cada molécula,

con unos macrómeros de poliéteres (P) que contienen por lo menos dos grupos alqueno por cada molécula y eventualmente con otros compuestos (W) que contienen grupos alqueno, estando excluidos, en el caso de los compuestos (W), unos poli(etilenglicoles) funcionalizados una vez con alilo.

15 2. Un electrodo de acuerdo con la reivindicación 1, que se puede producir mediante una reticulación de los macrómeros de siloxanos (S) y de los macrómeros de poliéteres (P) y eventualmente de los compuestos (W) en presencia de un material activo, formándose el copolímero de poliéter y siloxano (V).

3. Un electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que como macrómeros de silicio se emplean unos poliorganosiloxanos lineales de la fórmula general (2)



en donde

$R^2$  significa un radical hidrocarbilo de  $C_1$ - $C_{18}$ , monovalente, que está enlazado a través de SiC, el cual está exento de enlaces múltiples de carbono-carbono alifáticos y

25 los números enteros no negativos s, t, u y v satisfacen las siguientes relaciones:  $(s+t) = 2$ ,  $(s+u) > 2$ ,  $5 < (u+v) < 1.000$  y  $0,1 < u/(u+v) \leq 1$ .

4. Un electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que como macrómeros de poliéteres (P) se emplean unos poli(óxidos de alqueno) insaturados que tienen por lo menos 3 unidades de óxido de alqueno y que contienen por lo menos dos grupos insaturados que están situados en los extremos.

30 5. Un electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la reticulación de los macrómeros de siloxanos (S) con unos macrómeros de poliéteres (P) y eventualmente con unos compuestos (W) se efectúa de una manera catalizada por unos catalizadores de hidrosililación o por radicales.

6. Un electrodo de acuerdo con la reivindicación 5, en el que como catalizadores de hidrosililación se emplean unos compuestos complejos de Pt(0).

35 7. Un electrodo de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que es un ánodo.

8. Un electrodo de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el material activo para el ánodo se compone de unos elementos químicos que se escogen entre carbono y silicio.

40 9. Procedimiento para la producción de un copolímero reticulado de poliéter y siloxano (V) como agente aglutinante para el electrodo en una batería de iones de Li, en el que unos macrómeros de siloxanos (S) de la fórmula general promedia (1)



en la que

45  $R^1$  es un radical hidrocarbilo de  $C_1$ - $C_{18}$ , monovalente, que está enlazado a través de SiC, el cual está exento de enlaces múltiples de carbono-carbono alifáticos y

a y b son unos números enteros no negativos,

con la condición de que ha de realizarse que  $0,5 < (a+b) < 3,0$  y  $0 < a < 2$ , y de que han de estar presentes por lo menos dos átomos de hidrógeno enlazados a un silicio por cada molécula,

50 se reticulan en una etapa de procedimiento con unos macrómeros de poliéteres (P) que contienen por lo menos dos grupos alqueno por cada molécula y eventualmente con otros compuestos (W) que contienen grupos alqueno.